

N° d'ordre 755

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Jean-Jacques BOUCHAUDON

**1^{ère} THÈSE : SYNTHÈSE D'ALDÉHYDES POLYÉNIQUES A PARTIR
D'ACÉTALS ET D'ACÉTALS-ÉTHERS.**

2^{ème} THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 4 Juin 1962, devant la Commission d'Examen

MM. NORMANT Président

JULIA M. . . }
RIGAUDY . . } Examineurs

N° d'ordre 755

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Jean-Jacques BOUCHAUDON

1^{re} THÈSE : SYNTHÈSE D'ALDÉHYDES POLYÉNIQUES A PARTIR
D'ACÉTALS ET D'ACÉTALS-ÉTHERS.

2^{me} THÈSE : Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 4 Juin 1962, devant la Commission d'Examen

MM. NORMANT Président

JULIA M. ... {
RIGAUDY . { Examineurs

THÈSE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

LE TITRE D'INGÉNIEUR DOCTEUR



THÈSE : SCIENCE D'INGÉNIEUR DOCTEUR A PARIS
CHIMIE ET MÉCANIQUE

THÈSE : SCIENCE D'INGÉNIEUR DOCTEUR A PARIS

Sciences de la Terre et de l'Atmosphère

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	DESTOUCHES ...	T	Théories physiques.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	AMIEL	T	Chimie générale.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	HOCART	T	Minéralogie et Cristallogr.
WYART	T	Minéralogie et Cristallogr.	J.-P. MATHIEU .	T	Physique (Optique).
TEISSIER	T	Zoologie.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).	MAY	T	Zoologie (Orsay).
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	CHOQUET	T	Th. des fonct. et Topologie.
MONNIER	T	Physiologie générale.	FELDMANN	T	Biologie Végétale marine.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	JOST	T	Physiologie comparée.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
COULOMB	T	Physique du Globe.	MALAVARD	T	Aviation (Techn. aéronaut.).
Mlle COUSIN ..	T	Biologie Animale (S.P.C.N.).	BRELOT	T	Calcul diff. et intégral.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	NORMANT	T	Synthèse organique générale.
P. DRACH	T	Zoologie.	BÉNARD	T	Chimie Minérale.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.	DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
RIVIÈRE	T	Géologie S.P.C.N. et sédim.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
GAUTHERET	T	Biologie Vég. (P.C.B.).	ULRICH	T	Physiologie végét.
LUCAS	T	Recherches physiques.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
ARNULF	T	Optique appliquée.	CHADEFAUD	T	Botanique.
M. MORAND ...	T	Physique Enseignement.	Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	SALEM	T	Mathématiques générales.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	LELONG	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
DANJON	T	Astronomie.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
PETIT	T	Biologie maritime.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GALLIEN	T	Embryologie.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et géologie dynamique.
EICHHORN	T	Botanique.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	PISOT	T	Tech. Mathém. de la Phys.
Mlle CAUCHOIS .	T	Chimie physique.	E. ROCH	T	Géologie.
THELLIER	T	Physique du Globe.	SCHATZMANN ..	T	Astrophysique.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
PONCIN	T	Mécanique générale.	LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	RIZET	T	Génétique (Orsay).
QUÉLET	T	Chimie organique.	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	Mme TONNELAT	T	Physique Théorique.
CHAMPETIER ..	T	Chimie macromoléculaire.	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.	SOUCHAY	T	Chimie générale.
JUNG	T	Pétrographie.	AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	BRUSSET	T	Chimie systématique.

M. LÉVY T Physique théorique des hautes énergies (Orsay).

Mme CHAIX ... T Chimie biologique.

Mme HUREL-PY Biologie végétale (P.C.B.).

PIAUX T Chimie (M.P.C.).

BRUN T Mécan. théorique des Fluides.

LEDERER T Chimie biologique.

Mme DUBREIL.. T Mathématiques (Agrég.)

Mme LELONG .. T Mathématiques (E.N.S.).

BELLAIR T Géologie (S.P.C.N.).

COTTE T Physique électricité.

J.-E. DUBOIS .. T Chimie organique.

LAMOTTE T Zoologie (E.N.S.).

André MICHEL . T Chimie minérale (Orsay).

OLMER T Energétique général.

ROUAULT T Electricité (Orsay).

GAUTHIER T Mécanique appliquée.

BARCHEWITZ .. T Chimie physique.

BROSSEL T Physique atomique.

BUSER Physiologie comparée.

CAMUS Physiologie Vég. B.M.P.V.

CASTAING T Physique (Orsay).

CURIEN T Minéralogie et Cristallogr.

MOYSE T Physiologie végét. (Orsay).

NOIROT Evolution des Etres organ.

PANNETIER T Chimie générale (Orsay).

POSSOMPES T Zoologie.

PULLMANN T Chimie théorique.

TEILLAC T Physique nucléaire et Radioactivité (Orsay).

TONNELAT Biologie physico-chimique.

VILLE T Econométrie.

WILLEMART ... Chimie (P.C.B.).

DODÉ T Chimie (Orsay).

FREYMANN T Recherches physiques.

GUINOCHET T Biol. Vég. S.P.C.N. (Orsay).

ROLLET T Chimie (P.C.B.).

Mlle JOSIEN ... T Chimie S.P.C.N.

CHEVALLEY T Géométrie algébrique et théorie des groupes.

ARNOULT T Electronique (Orsay).

CHAPELLE T Physique (Orsay).

DELANGE T Mathématiques (Orsay).

DENY T Mathématiques gén. (Orsay).

GERMAIN T Mécanique théorique des fluides.

G. LUCAS T Géologie.

ALLARD T Chimie physique.

BERTHELOT T Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay).

BRICART T Météorologie et Physique de l'Atmosphère.

M^{me} ALBE-FESSARD Psychophysiologie.

FRIEDEL Physique des solides (Orsay).

M. JULIA Etudes des Moléculaires naturelles complexes.

LENDER T Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).

MAGAT Physico-chimie des rayonnements.

Mlle QUINTIN .. T Electrochimie.

MONOD T Chimie du Métabolisme.

BENOIT T Physiologie animale (Orsay).

DE POSSEL T Analyse numérique.

CHARLOT T Chimie analytique.

HAISSINSKY T Radiochimie.

LEMÉE T Physiologie Vég. B.M.P.V. (Orsay).

GUÉRIN T Chimie M.P.C. (Orsay).

M. CHATELET .. Chimie (P.C.B.).

JEAN Physique nucléaire (Orsay).

MATTLER T Physique (S.P.C.N.).

Louis MICHEL.. Phys. théor. des Htes Energ (Orsay).

BERGÉRARD Zoologie (Orsay).

BERTEIN Electronique (Orsay).

BOUSSIÈRES Chimie des radioéléments (Orsay).

M^{me} COUTURE .. Thermodynamique et Mécanique physique.

ELLENBERGER .. Géologie appli. sur le terr.

FRANC Biologie animale (P.C.B.).

SCHNELL Botanique tropicale (Orsay).

STOLKOWSKI ... Physiologie générale.

ACHER Chimie biologique (Orsay).

BAUDOIN Biologie animale P.C.B.

BEAUMONT Biologie animale S.P.C.N.

BLAMONT Géophysique Ionosphère.

BOURREAU Botanique.

D. CURIE Physique (M.G.P.).

DURAND-DELGA. Géologie.

FRÉON Chimie organique (Orsay).

HELLER Physiologie végétale.

TORTRAT Calcul des probabilités.

CAILLEUX Géologie (S.P.C.N.).

MAGNAN T Physique (S.P.C.N.).

DAUDEL T Mécanique ondulatoire appl. à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire.

Mlle FOURCROY. Biologie végétale (S.P.C.N.).

Mme CHOQUET-
BRUHAT T Mécan. analytique et Mécan. céleste.

Mlle VEIL Physiologie générale.

LWOFF T Microbiologie.

SIESTRUNCK ... T Mécanique physique et expérimentale.

LACOMBE T Métallur. des métaux nucl.

BROCHARD T Physique (P.C.B.) (Orsay).

CABANNES T Mécanique générale.

LESIEUR T Math. (M.P.C.) (Orsay).

MAZET T Mécanique générale (Orsay).

CAIRE Géographie phys. et Géol. dynamique.

COMOLET Mécanique des Fluides.

CORABCEUF Physiologie animale.

DELLOUE Physique de l'exosphère.

GORENFLOT Botanique II (Orsay).

HOUILLOIN Biologie animale P.C.B.

JULLIEN J. Chimie P.C.B.

MALGRANGE ... Tech. math. de la Physique.

OLIVIER Anthropologie.

NOZERAN T Botanique II (Orsay).

BLANC-LAPIERRE. Physique E.N.S. (Orsay).

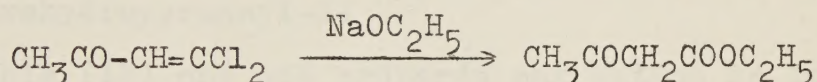
Secrétaire général R. POUILLAIN

I N T R O D U C T I O N

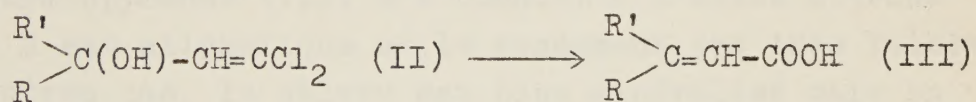
Les aldéhydes et acétals, les cétones et cétals et les alcools dichlorovinyls présentent des propriétés chimiques intéressantes.

Ils n'ont été étudiés que ces dernières années.

En 1949, Heilbron, Jones et Julia (1) au cours d'une étude sur les cétones β -chlorovinyls, ont préparé la méthyl β - β -dichlorovinylcétone par la réaction de Friedel et Crafts sur le dichloro-1,1 éthylène. Par action des alcoolates alcalins, ils obtiennent facilement des esters β -cétoniques.



Heilbron, Jones et Julia (1) ont préparé à partir de la méthyl β - β -dichlorovinylcétone (I), une série de carbinols (II, $\text{R}'\text{:CH}_3$) où R' était saturé ou acétylénique et essayèrent d'effectuer une transposition allylique en acides éthyléniques (III) par traitement en milieu acide.



En 1951, E. Levas et M. Levas (2) ont préparé la β - β -dichloracroléine.

En 1952, M. Levas (3), au cours d'une étude sur les propriétés du n-butoxyéthylène, a préparé l'alcool (II, $\text{R}'\text{:H}$, $\text{R}'\text{:C}_2\text{H}_5$)

En 1954, Nesmeyanov, Freidlina et Zakharkin (4) ont étudié la transposition allylique en milieu acide de quelques alcools (II, $\text{R}'\text{:aryle}$, $\text{R}'\text{:H}$). Ceux-ci en milieu acétique-chlo-

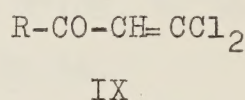
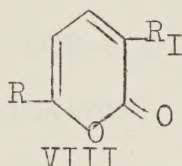
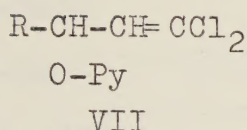
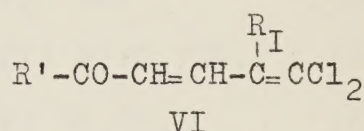
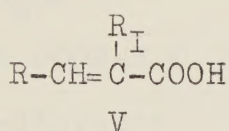
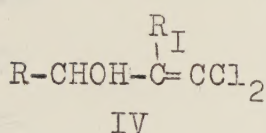
rhodrique ont donné les acides cinnamiques correspondants. Les mêmes auteurs (5) ont préparé l'acétal de la β - β -dichloracroléine à partir du tétrachlorure de carbone et de l'éther oxyde d'éthyle et de vinyle.

A partir de 1955, on étudia beaucoup les alcools dichlorovinyls et leurs transformations sous l'action des bases ou des acides.

Cette étude peut se résumer ainsi:

I) Alcools dichlorovinyls secondaires:

a) Alcools secondaires β - β -dichlorovinyls:



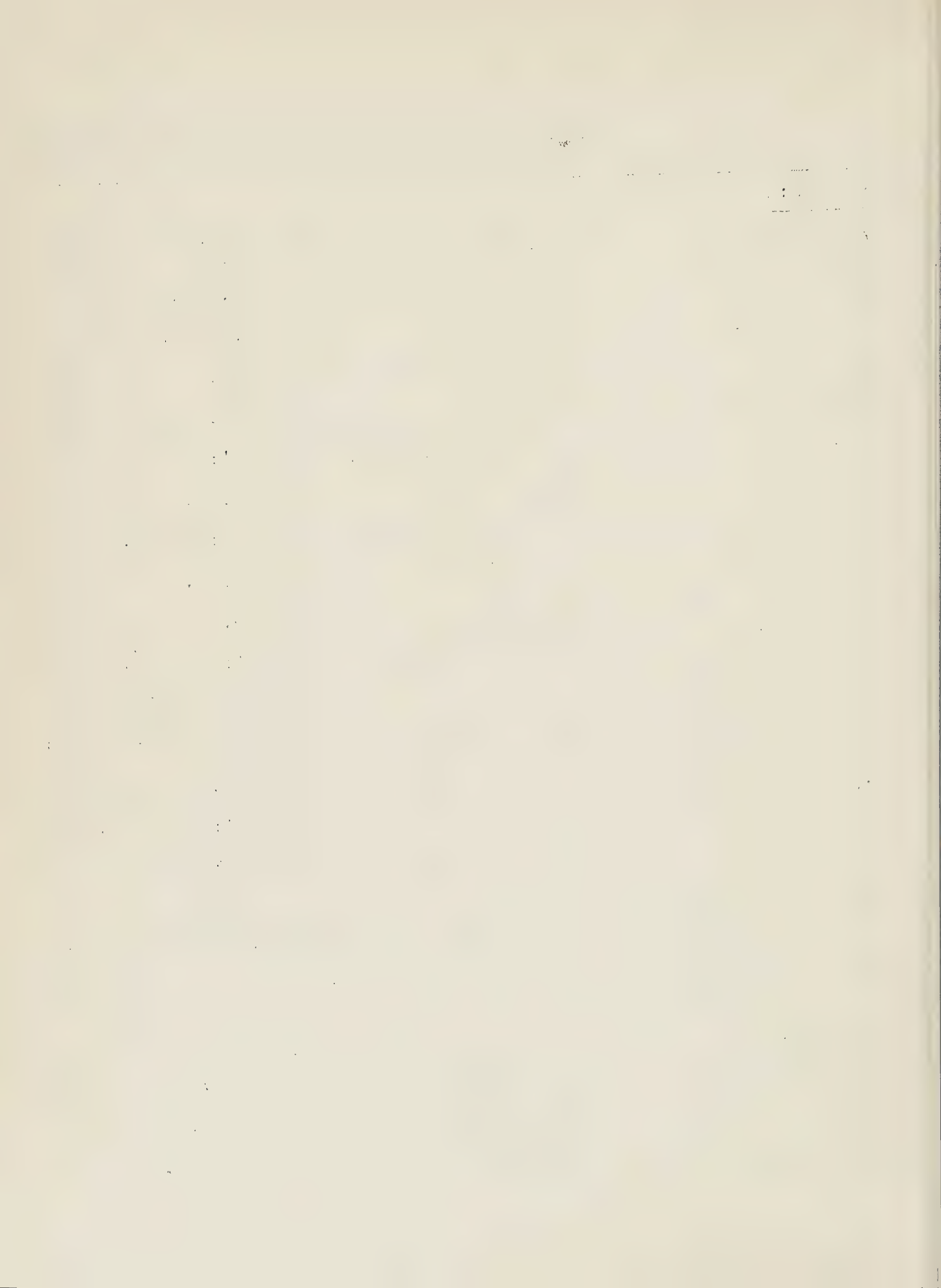
(Py: tétrahydropyrannyl-2)

Ces alcools (IV) ont été préparés par action de la β - β -dichloracroléine (pour $R_I:H$) ou de la méthyl β - β -dichloracroléine (pour $R_I:CH_3$) sur une série de dérivés de Grignard $RMgX$ (6), (7) avec de bons rendements.

L'action de la potasse méthanolique bouillante sur les alcools dont le groupe hydroxyle est protégé par étherification au dihydropyranne (VII) n'a conduit à l'acide attendu (V) que si R est aliphatique et le rendement est très faible. Dans les autres cas, le chlore est bien minéralisé mais on n'a pratiquement que des produits neutres. (6)

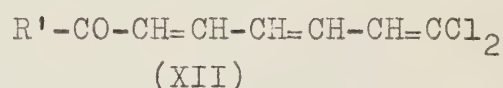
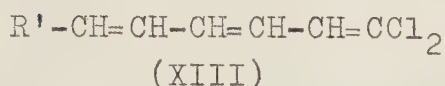
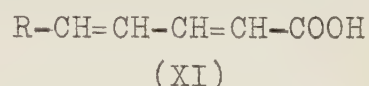
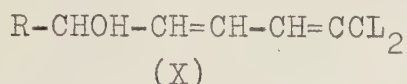
Les alcools acétyléniques β - β -dichlorovinyls se comportent différemment suivant qu'on les traite en milieu basique ou en milieu acide. Sous l'action de l'acide sulfurique dilué, ces alcools donnent des acides énynoïques cyclisables en α -pyrones (VIII) (6). Sous l'action d'un mélange acide acétique-acide chlorhydrique et eau, ils donnent les cétones (VI) (8).

R	Milieu réactionnel	Produits obtenus	Référence
a) <u>R_I:H</u>			
(VII) CH ₃ -	KOH-CH ₃ OH	(V) 20,2%.	(6)
(VII) C ₂ H ₅ -	KOH-CH ₃ OH	(V) 20,7 %.	(6)
(VII) C ₆ H ₅ -	KOH-CH ₃ OH	(V) 4,7% (IX) 54%.	(6)
(IV) C ₆ H ₅ -	HCl-CH ₃ COOH-H ₂ O	(V) 70%.	(4)
(VII) CH ₂ =CH-	KOH-CH ₃ OH	(V) 0%.	(6)
(IV) HC≡C-	HCl-CH ₃ COOH-H ₂ O 2,5h	(VI) R':H 77%.	(8)
(IV) HC≡C-	H ₂ SO ₄ -dioxanne	(V) 36,5%.	(6)
(IV) CH ₃ -C≡C-	HCl-CH ₃ COOH-H ₂ O 1h	(VI) R':CH ₃ 32,5%	(8)
(IV) CH ₃ -C≡C-	H ₂ SO ₄ -dioxanne	(V) 20,5%.	(6)
(VII) nC ₄ H ₉ -C≡C-	KOH-CH ₃ OH	(V) 0%.	(6)
(IV) nC ₄ H ₉ -C≡C-	HCl-CH ₃ COOH-H ₂ O 2,5h	(VI) R':nBu 20%.	(4,8)
(IV) nC ₄ H ₉ -C≡C-	H ₂ SO ₄ -alcool	(V) 19% (VI) R':nBu	(6)
(IV) nC ₄ H ₉ -C≡C-	H ₂ SO ₄ -dioxanne	(V) 46% (VI) R':nBu	(6)
(IV) C ₆ H ₅ -C≡C-	H ₂ SO ₄ -dioxanne	(V) 44%.	(6)
(IV) C ₆ H ₅ -C≡C-	HCl-CH ₃ COOH-H ₂ O 1/4h	(VI) R':C ₆ H ₅ 95%.	(8)
(IV) C ₆ H ₅ -C≡C-	HCl-CH ₃ COOH-H ₂ O 18h	(VIII) R:C ₆ H ₅ 77%.	(8)
(IV) CH ₂ - ⁰ / ₀ >C ₆ H ₃ -C≡C-	H ₂ SO ₄ -dioxanne	(V) 26,5%.	(6)
(IV) CH ₂ - ⁰ / ₀ >C ₆ H ₃ -C≡C-	HCl-CH ₃ COOH-H ₂ O 25mn	(VI) R:CH ₂ - ⁰ / ₀ >C ₆ H ₃ 83%	(8)
(IV) CH ₂ - ⁰ / ₀ >C ₆ H ₃ -C≡C-	HCl-CH ₃ COOH-H ₂ O 18h.	(VIII) ---- 87%.	(8)
b) <u>R_I: CH₃</u>			
(IV) C ₆ H ₅ -C≡C-	H ₂ SO ₄ -dioxanne	(V) 48%.	(7)
(IV) C ₆ H ₅ -C≡C-	HCl-CH ₃ COOH-H ₂ O 15mn	(VI) 85%.	(7)
(IV) C ₆ H ₅ -C≡C-	HCl-CH ₃ COOH-H ₂ O 18h.	(VIII) 83%.	(7)



Les alcools où R est aromatique donnent les acides (V) avec de bons rendements quand ils sont traités par le mélange acide acétique-acide chlorhydrique et eau (4), mais traités par la potasse méthanolique, ils donnent les cétones (IX) (6).

b) Alcools secondaires β - β -dichlorovinyls.



Ces alcools (X) ont été préparés par action du dichloro-I,I pentadiène-I,3 al-5 sur les dérivés de Grignard RMgX. (6), (9).

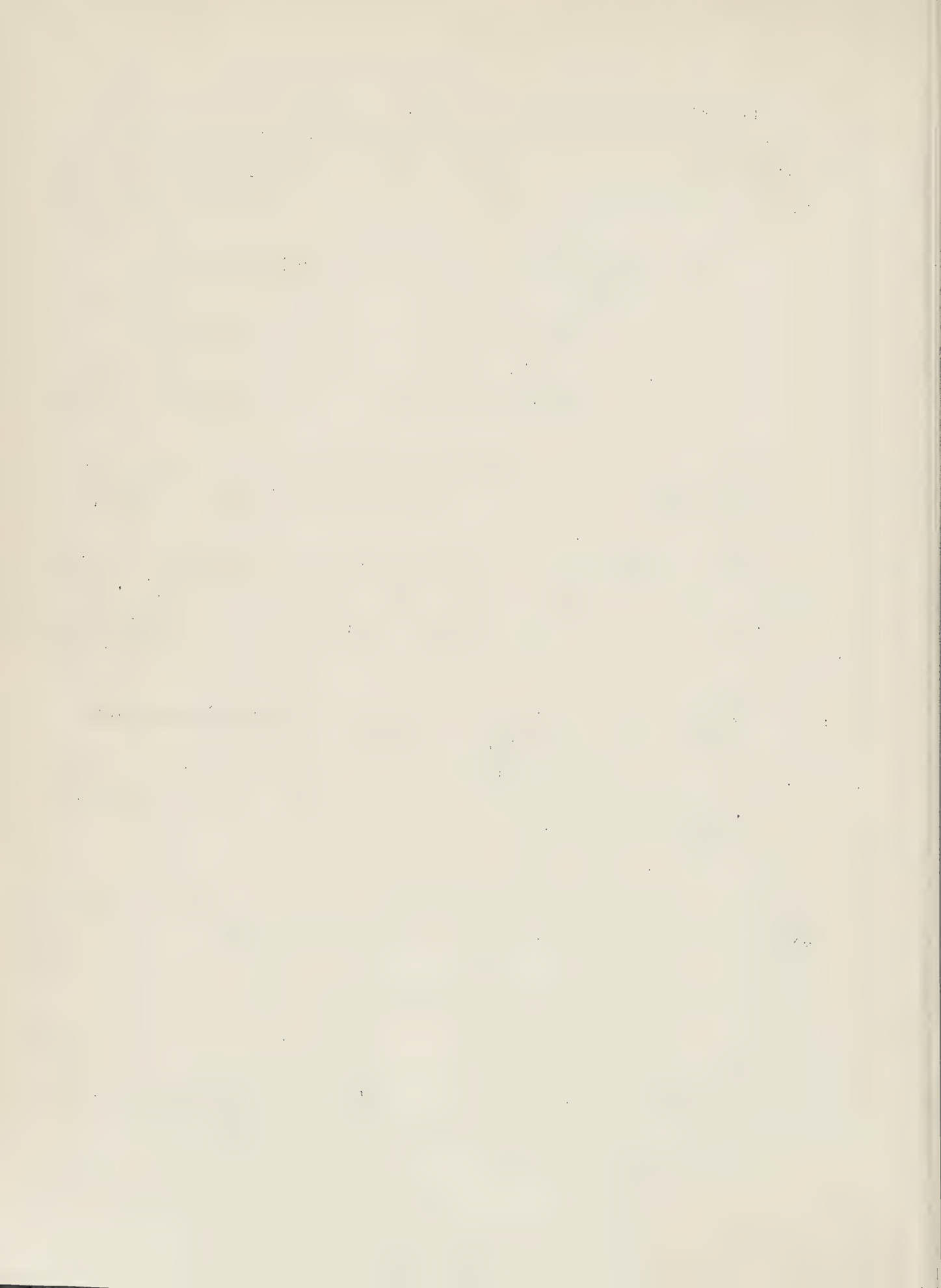
Quand R:alkyl, l'alcool dichlorodiénique donne en milieu acide le dichlorotriène (XIII) obtenu par enlèvement d'une molécule d'eau. La conversion en acide diénique est effectuée sous l'action des bases (potasse en solution dans le diéthyl-èneglycol) (9).

Quand R est aromatique, l'alcool dichlorodiénique donne l'acide (XI) sous l'action des acides (10).

Quand R est acétylénique, l'alcool dichlorodiénique donne en milieu acide un mélange riche en cétone (XII) et contenant un peu d'acide (XI) (9).

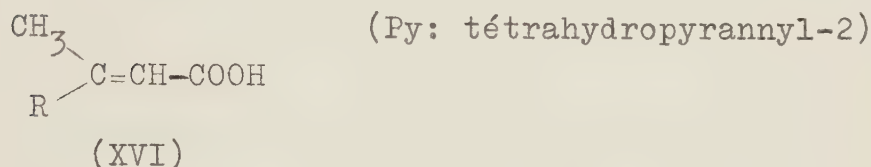
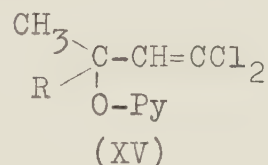
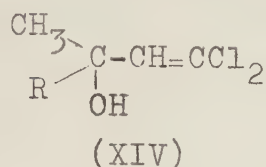
R	Milieu réactionnel	Produits obtenus	Références
(X)C ₂ H ₅ -	H ₂ SO ₄ -dioxanne	(XIII) R':CH ₃	(9)
(X)C ₃ H ₇ -	KOH-diéthylèneglycol	(XI) 43%.	(9)
(X)C ₆ H ₅ -	HCl-CH ₃ COOH-H ₂ O	(XI) 40%.	(10)
(X)n-C ₄ H ₉ -C≡C-	H ₂ SO ₄ -dioxanne	(XII, R':nC ₄ H ₉) 71% (XI) 23%.	(9)

(Les pourcentages donnés sont les rendements)



2) Alcools dichlorovinyls tertiaires:

a) Alcools tertiaires β - β -dichlorovinyls:



Ces alcools sont obtenus avec de très bons rendements par action des dérivés de Grignard sur les cétones β - β -dichlorovinyls (II).

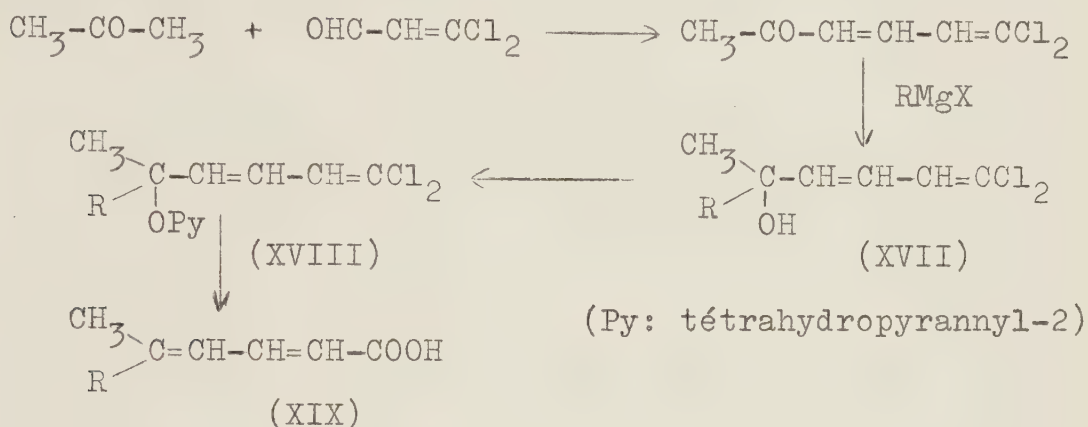
Après protection du groupe hydroxyle par étherification au dihydropyranne, ces alcools sont transformés par les alcalis en alcools chloroacétyléniques, puis en acides éthyléniques. Les rendements en acide obtenu par cette méthode sont en général satisfaisants et on peut en outre préparer certains acides difficilement accessibles par d'autres voies (II).

R	Milieu réactionnel	Produits obtenus	Références
(XV) CH_3-	$\text{KOH}-\text{CH}_3\text{OH}$	(XVI) 45%.	(II)
(XV) C_2H_5-	$\text{KOH}-\text{CH}_3\text{OH}$	(XVI) 42%.	(II)
(XV) C_6H_5-	$\text{KOH}-\text{CH}_3\text{OH}$	(XVI) 41%.	(II)
(XV) $\text{nC}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{KOH}-\text{CH}_3\text{OH}$	(XVI) 40%.	(II)
(XV) $\text{CH}_2=\text{CH}$	$\text{KOH}-\text{CH}_3\text{OH}$	(XVI) 52%.	(II)

(Les pourcentages donnés sont les rendements).

b) Alcools tertiaires β - β -dichlorovinylques:

Ces alcools sont obtenus avec de très bons rendements par action des dérivés de Grignard sur le dichloro-1,1 hexadiène-1,3 one-5 qui est obtenu dans de bonnes conditions par condensation de l'acétone avec la dichloracroléine (I2).



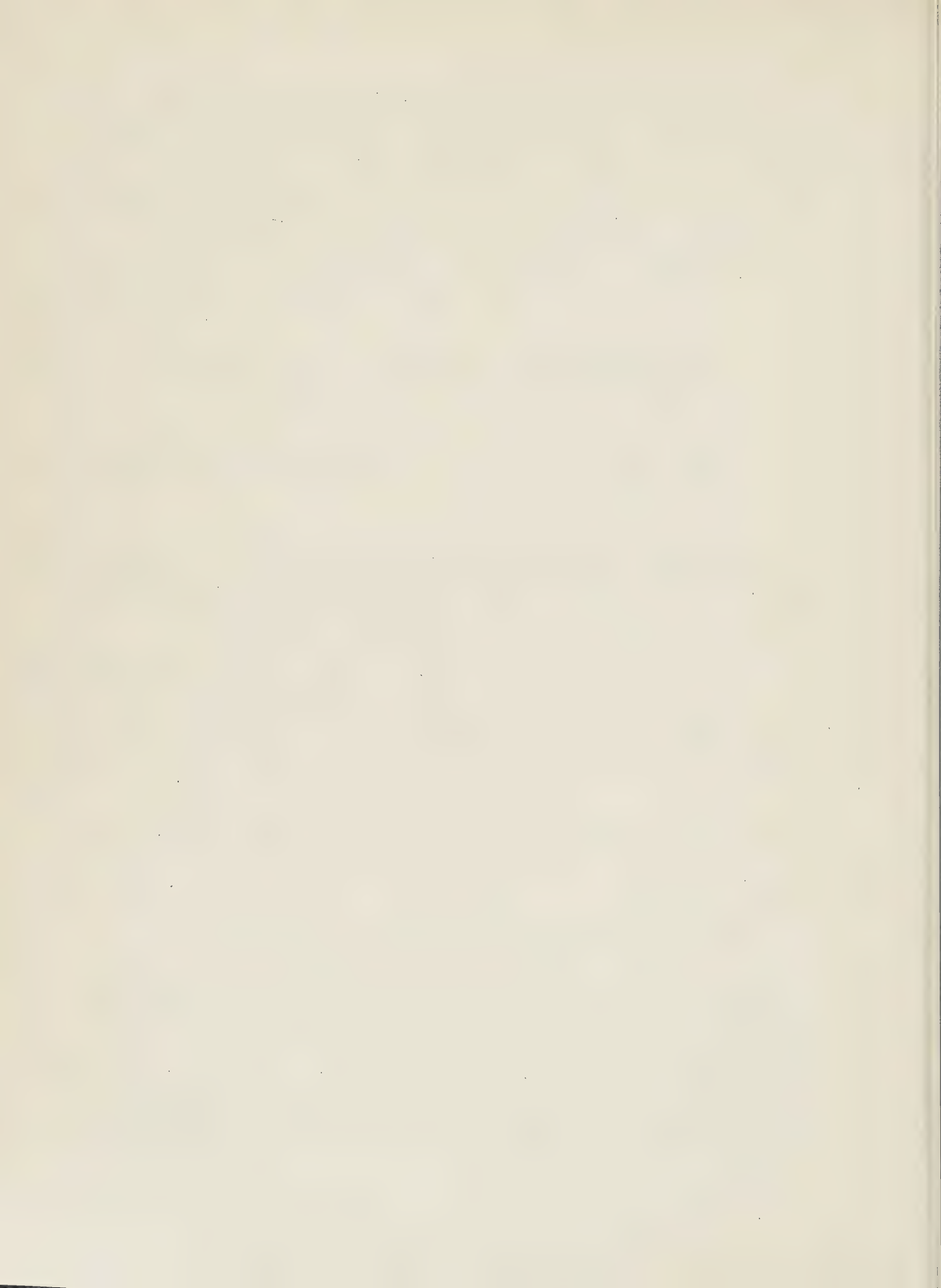
Les éthers tétrahydropyranniques (XVIII) se transposent sous l'action d'une solution de potasse méthanolique bouillante et donnent les acides diéniques (XIX) (I2).

R	Milieu réactionnel	Produits obtenus	Référence
(XVIII) CH ₃ -	KOH-CH ₃ OH	(XIX) 55%.	(I2)
(XVIII) C ₆ H ₅ -	KOH-CH ₃ OH	(XIX) 42%.	(I2)
(XVIII) nC ₄ H ₉ -C≡C-	KOH-CH ₃ OH	(XIX) 28,5%.	(I2)
(XVIII) CH ₂ =CH-	KOH-CH ₃ OH	(XIX) 53%.	(I2)

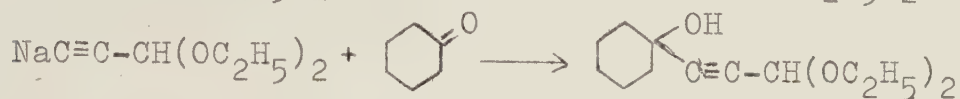
(Les pourcentages donnés sont les rendements).

Si le domaine des alcools dichlorovinylques est bien connu, par contre celui des acétals et cétals reste encore peu étudié.

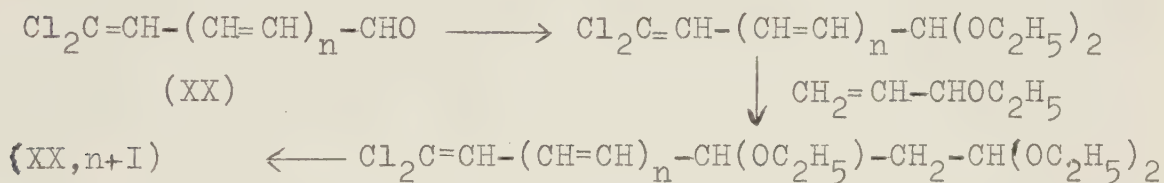
En 1955, Zakharkin (I3) a préparé l'acétal de l'aldéhyde chloropropargylique par action de la potasse anhydre sur l'acétal de la β - β -dichloracroléine et a étudié l'action des



composés organomagnésiens sur cet acétal, ainsi que la préparation d'acétals d'aldéhydes α - β -acétyléniques par remplacement de l'atome de chlore par un atome de sodium.

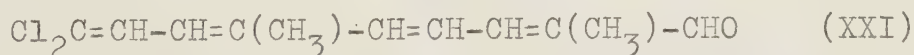


Bullet (I4) a préparé plusieurs aldéhydes homologues de la dichloracroléine par la réaction d'allongement de chaînes par condensation d'acétals sur l'éther oxyde d'éthyle et de vinyle.



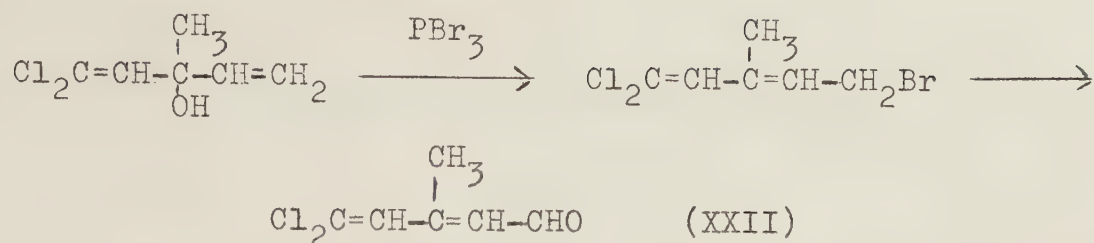
Nous avons repris ce travail et nous avons préparé le terme supérieur (XX, n:4). Pour n:1,2,3 et 4 les aldéhydes (XX) ont été oxydés en acides et réduits en alcools.

Nous avons préparé l'aldéhyde (XXI) en remplaçant en temps utile l'éther oxyde d'éthyle et de vinyle par l'éther oxyde d'éthyle et de propényle.



Nous avons réussi à préparer l'aldéhyde (XXII) homologue supérieure de la méthyl β - β -dichlorovinylcétone, à partir du dichloro-1,1 hydroxy-3 méthyl-3 pentadiène-1,4. En traitant cet alcool par le tribromure de phosphore et le bromure allylique formé par le sel de sodium du nitropropane, nous

obtenons l'aldéhyde (XXII).

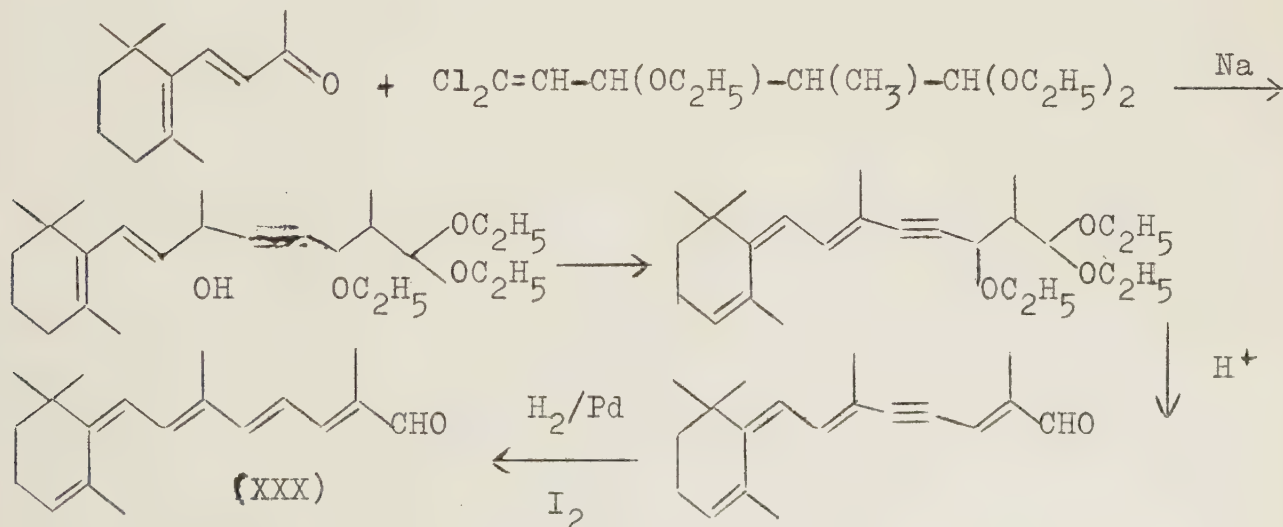


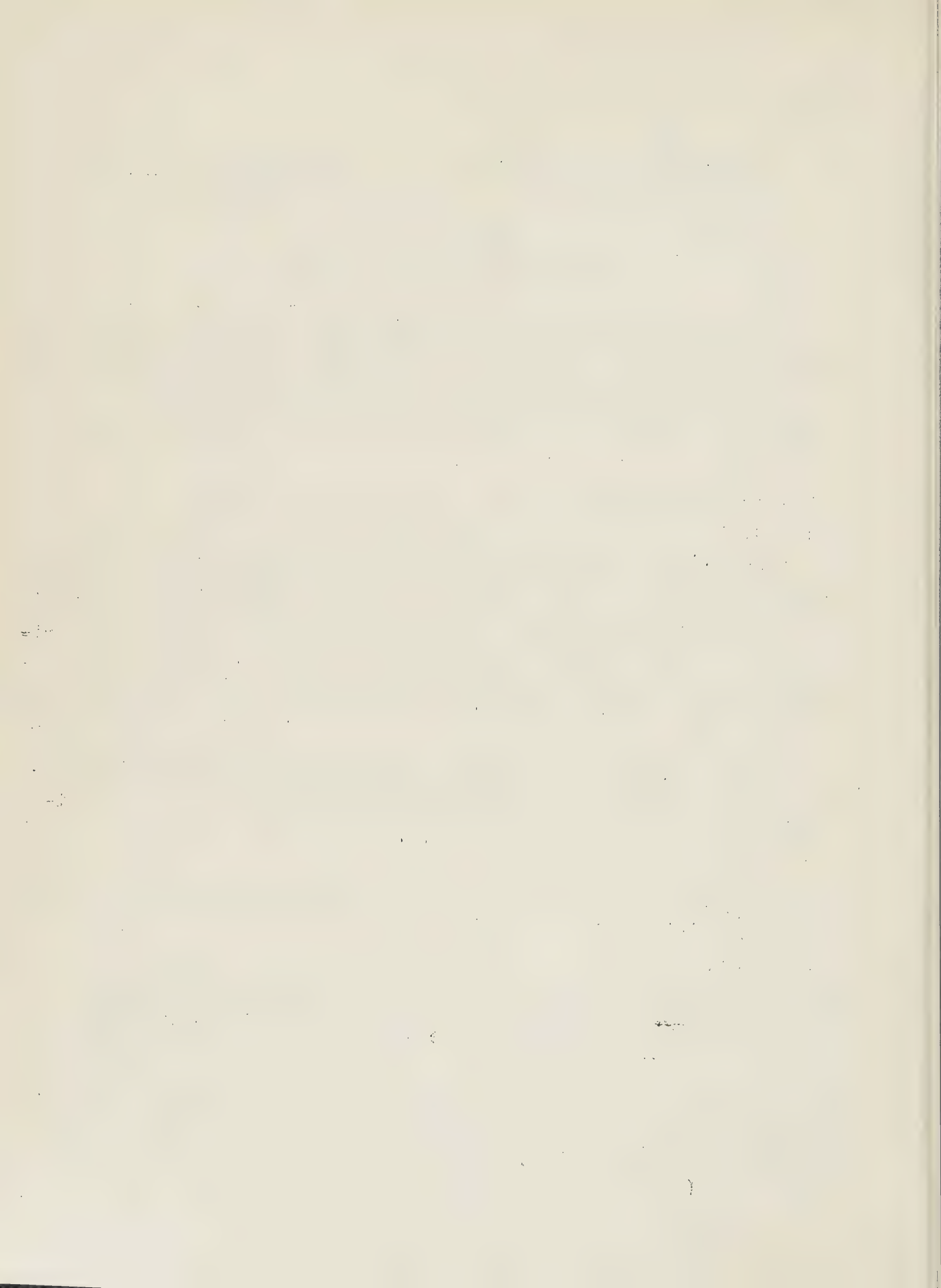
Dans un deuxième chapitre, nous avons remplacé le groupe dichlorovinyle ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-$) par le groupe chloroacétylénique ($\text{ClC}\equiv\text{C}-$) par la potasse en poudre soit sur l'acétal, soit sur l'acétal-éther. Nous avons préparé ainsi les deux aldéhydes:

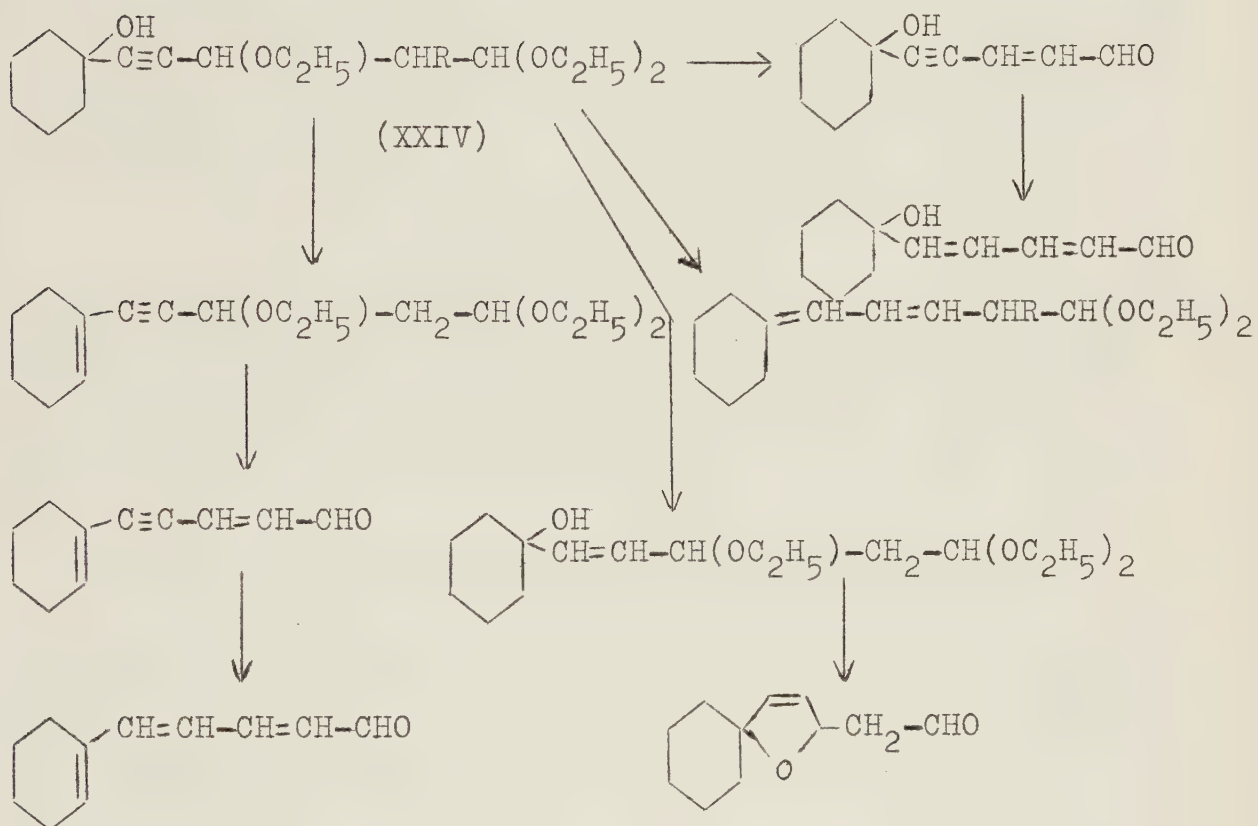
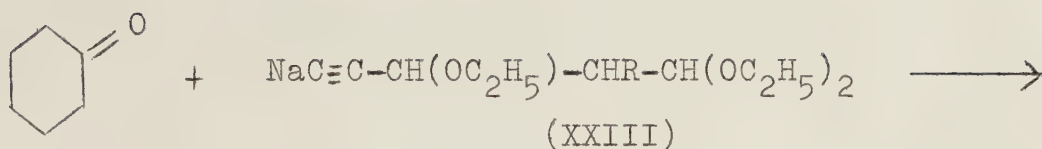


Dans un troisième chapitre, nous avons utilisé la méthode de préparations d'acétals d'aldéhydes α - β acétyléniques indiquée par Zakharkin (13). En condensant la cyclohexanone sur le dérivé sodé de l'acétal-éther acétylénique (XXIII), nous avons préparé les acétals-éthers (XXIV, R:H et R:CH₃) qui ont pu être transformés en divers composés polyéniques. (Cf. le tableau p.9)

Dans un quatrième chapitre, nous avons synthétisé l'aldéhyde "rétro déhydro C₁₉" (XXX) à partir de la β -ionone et du dichloro-1,1 méthyl-4 triéthoxy-3,5,5 pentène-1.



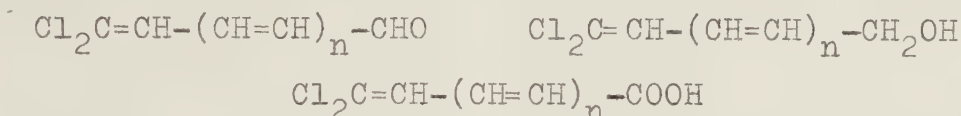




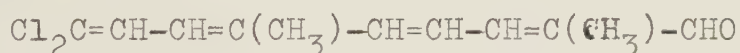
C H A P I T R E I

Le premier chapitre de notre travail est divisé en 3 parties:

1) Nous avons préparé les aldéhydes, alcools et acides polyéniques du type



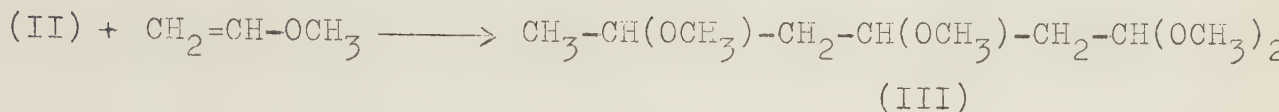
2) Nous avons introduit dans la chaîne des groupes méthyles dont les positions répondent à la règle isoprénique et dont l'un des méthyles est en γ par rapport au carbone porteur des deux atomes de chlore. Ce travail nous a conduit à l'aldéhyde:



3) Nous avons essayé de faire le même travail que dans la deuxième partie à la seule différence que l'un des méthyles est en position β par rapport au carbone porteur des deux atomes de chlore.

Nous nous sommes adressés à la réaction connue des acétals sur les éthers vinyliques qui permet d'allonger une chaîne carbonée de deux atomes de carbone.

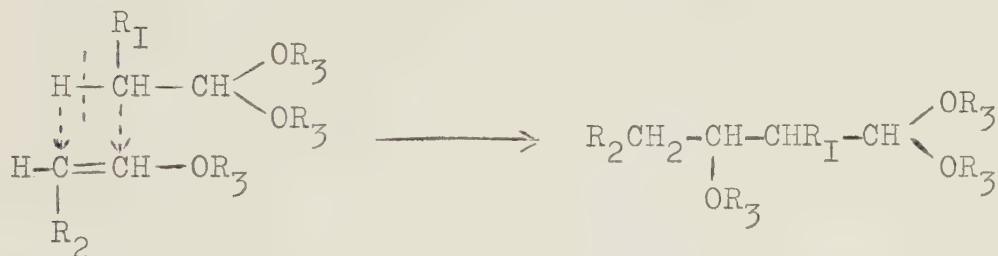
C'est en 1939 que l'on mentionne pour la première fois la possibilité de condensation d'acétals avec les éthers vinyliques. Mueller-Cunradi et Pieroh (15) ont étudié l'addition de l'acétal méthylique de l'acétaldéhyde (I) sur l'éther oxyde de méthyle et de vinyle en présence de trifluorure de bore. Ils isolèrent le triéthoxy-1,1,3 butane (II) et le tétraéthoxy-1,1,3,5 hexane (III)



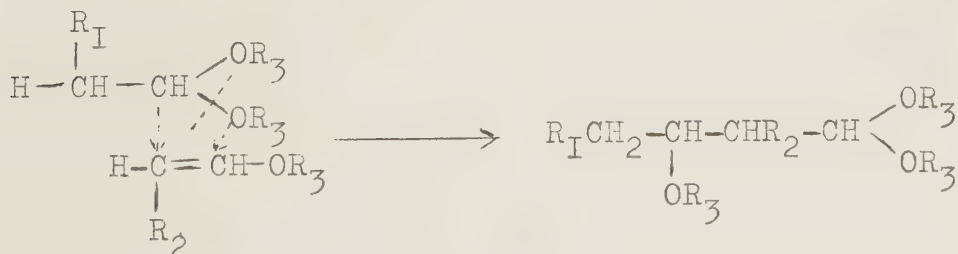
Cependant le mécanisme de cette réaction fut établi plus tard par Hoaglin et Hirsh (16) qui étudièrent la condensation d'une série d'acétals d'aldéhydes saturés avec divers éthers vinyliques en présence de trifluorure de bore comme catalyseur.

Cette réaction peut à priori se dérouler de deux façons différentes:

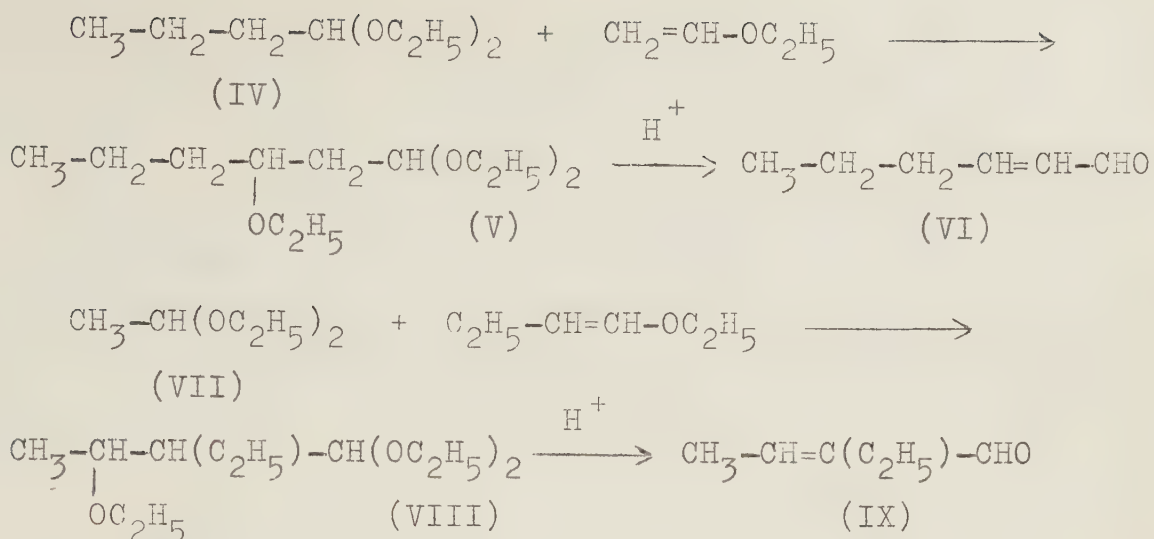
a) ou bien un hydrogène en α de la fonction acétal se sépare du reste de la molécule, chaque fragment s'additionnant ensuite sur la double liaison de l'éther vinylique (hypothèse de Mueller-Cunradi (15)).



b) ou bien c'est un groupe alkoxy de l'acétal qui se sépare du reste de la molécule, la réaction s'achevant par l'addition de chaque fragment sur l'éther vinylique.

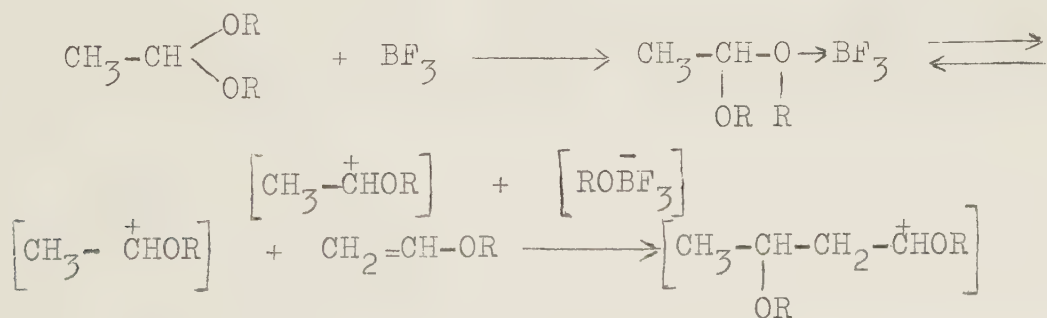


C'est cette dernière hypothèse que Hoaglin et Hirsh ont démontré à l'aide des deux réactions suivantes:

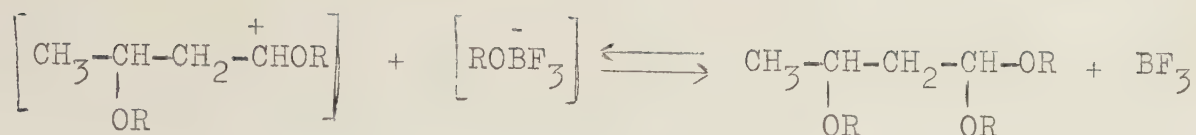


Par réaction entre une molécule d'éther oxyde d'éthyle et de vinyle et une molécule de l'acétal éthylique du butyraldéhyde (IV), ils ont obtenu le triéthoxy-1,1,3 hexane (V) dont ils prouvent la structure en l'hydrolysant en hexène-2 al-1. De même l'acétal de l'éthanal (VII) réagissant sur l'éther oxyde d'éthyle et de butényle conduit à l'éthyl-2 triéthoxy-1,1,3 butane (VIII) hydrolysé facilement en éthyl-2 butène-2 al-1 (IX). Si l'hypothèse de Mueller-Cunradi s'était trouvée exacte les produits d'addition eussent été inversés, la première donnant (VIII) et la seconde (V).

Hoaglin et Hirsh (16) concluaient leur travail en supposant que le trifluorure de bore intervenait dans la réaction pour former un complexe avec l'acétal dont l'un des oxygènes pouvait jouer le rôle de donneur:

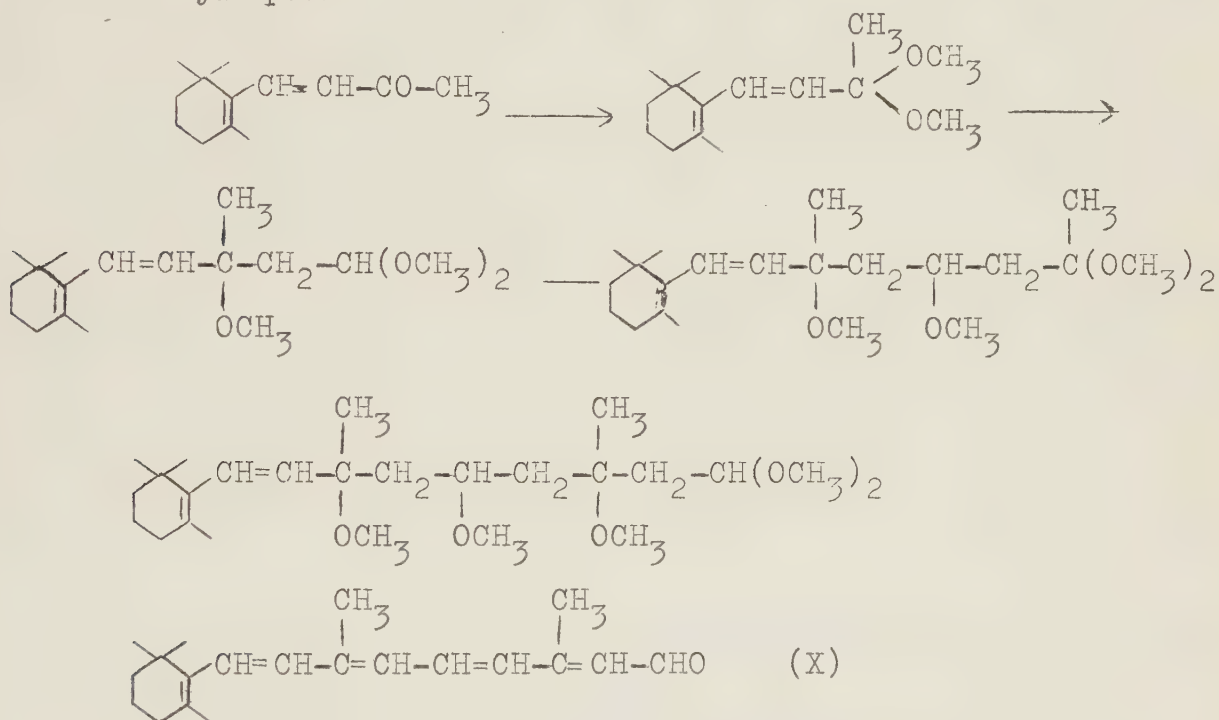




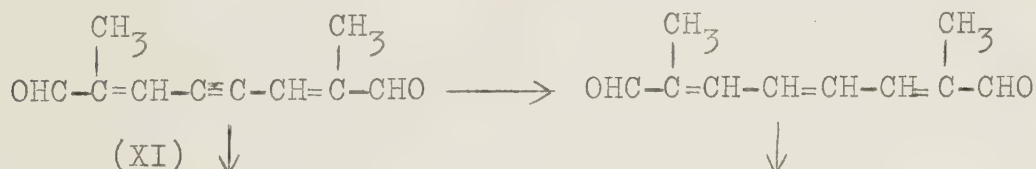


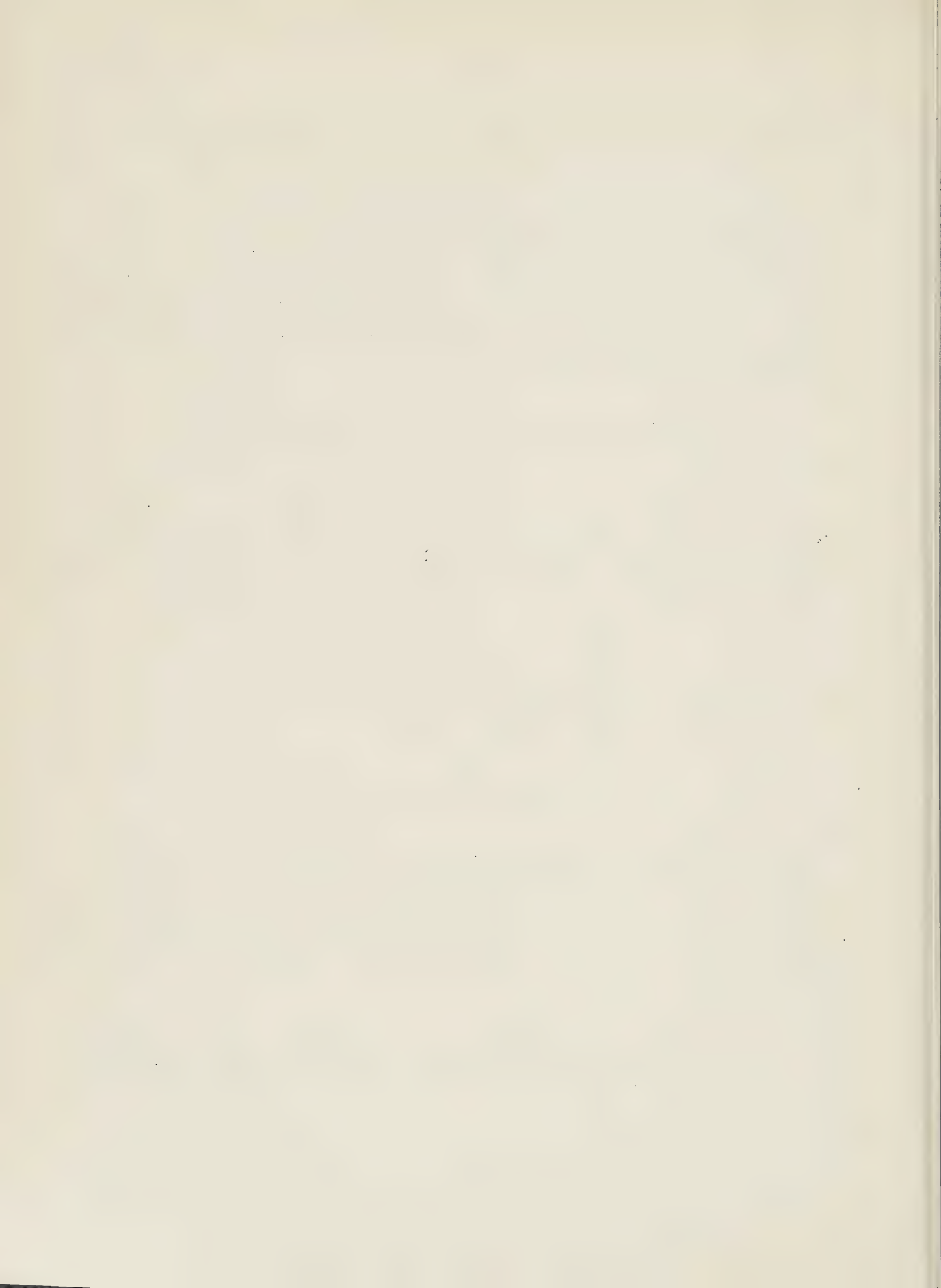
Depuis ces travaux, cette réaction a été étudiée et a reçu plusieurs applications très intéressantes.

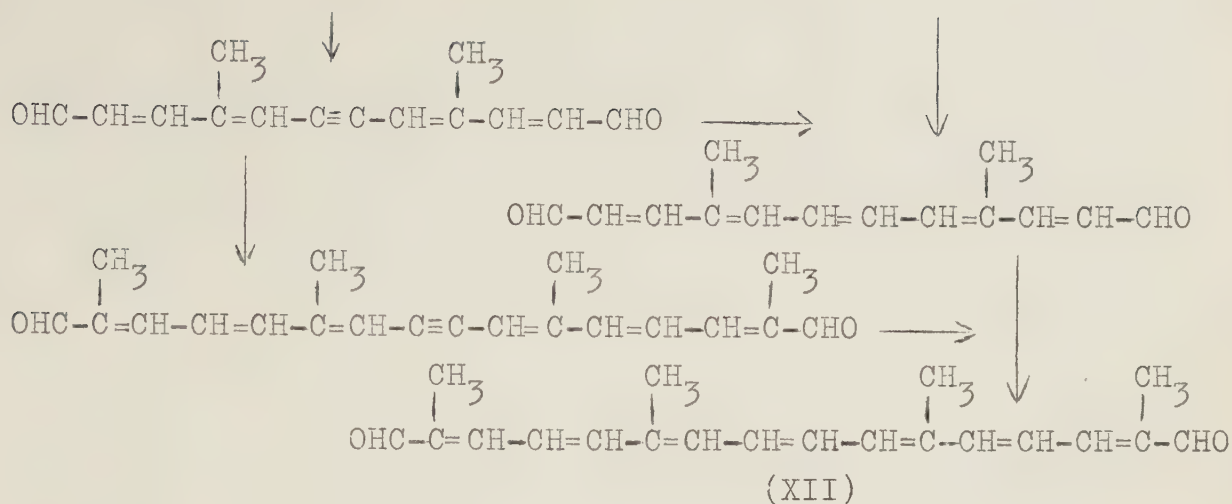
En 1952, Copenhaver (I7),(I8) fait la synthèse de l'aldéhyde de la vitamine A (X) à partir de la β -ionone. Il applique plusieurs fois la réaction d'addition d'un acétal sur un éther vinylique:



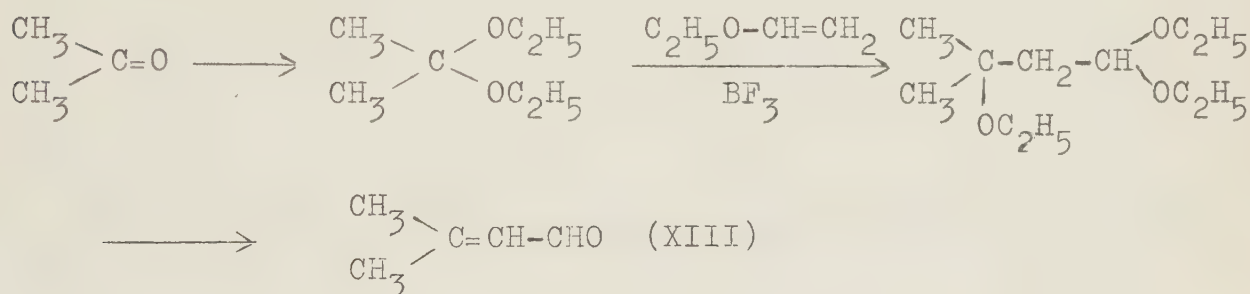
En 1956, Isler, Lindlar, Rüegg et Zeller (I9),(20) sur leurs études sur les caroténoïdes, ont préparé des aldéhydes polyéniques de hauts poids moléculaires: par exemple le dialdéhyde de la crocétine (XII) préparé à partir du dialdéhyde (XI) (I9):







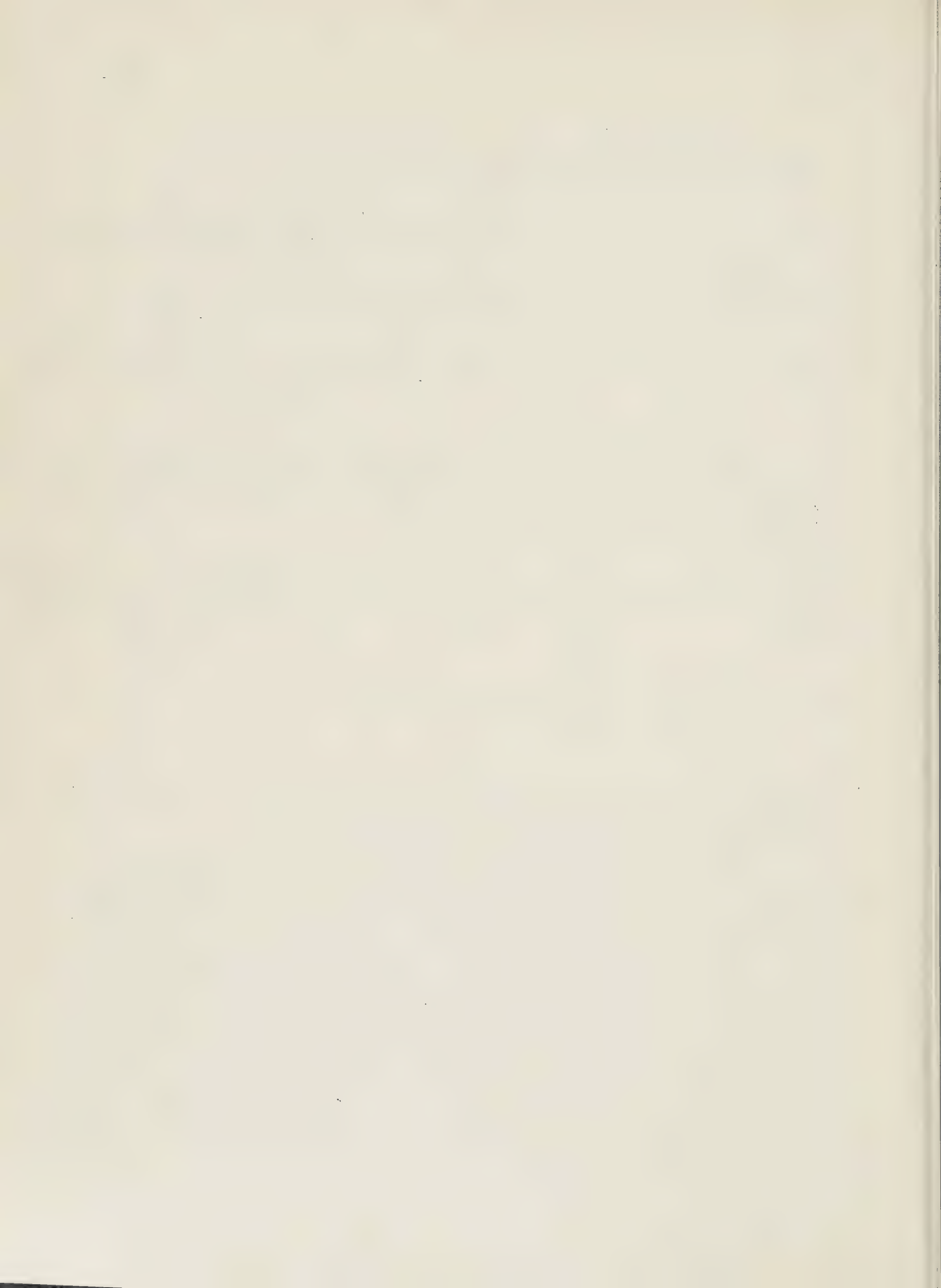
Nazarov et ses collaborateurs ont étudié en détail cette réaction. Après avoir fait la synthèse de la diméthylacroléine (XIII) à partir de l'acétone (2I)



ils ont étudié la condensation de différents acétals et cétals avec des éthers vinyliques (22), (23), (24).

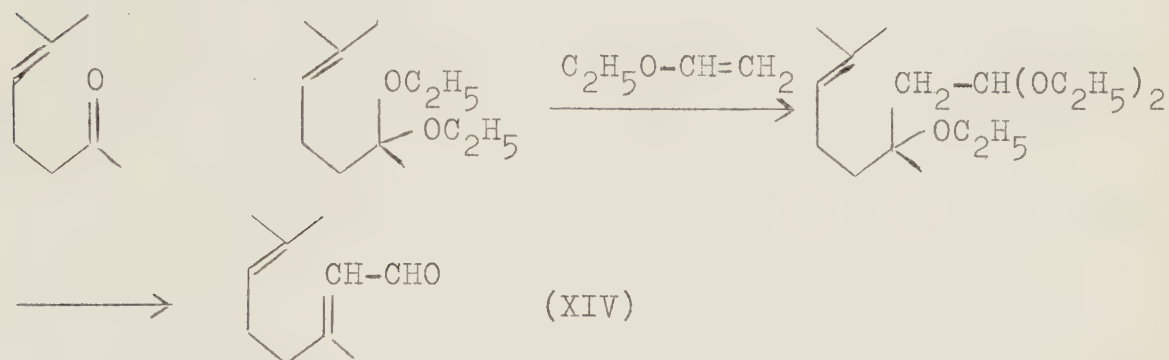
Ils ont préparé des aldéhydes polyéniques du type $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CHO}$ avec $n: 2, 3, 4$ et 5 , et des cétones polyéniques du type $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CO}-\text{CH}_3$ avec $n: 2, 3$ et 4 (23).

Ils ont étudié l'influence de différents catalyseurs: $\text{BF}_3\text{-Et}_2\text{O}$, FeCl_3 , TiCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_4 , SnCl_2 . En général, pour la condensation de différents acétals avec les éthers éthyl-vinylique et éthyl-propénylique, les meilleurs catalyseurs sont l'éthérate de trifluorure de bore et le chlorure ferrique. Pour la condensation de différents cétals avec les mêmes éthers, le meilleur catalyseur est le chlorure ferrique (22).



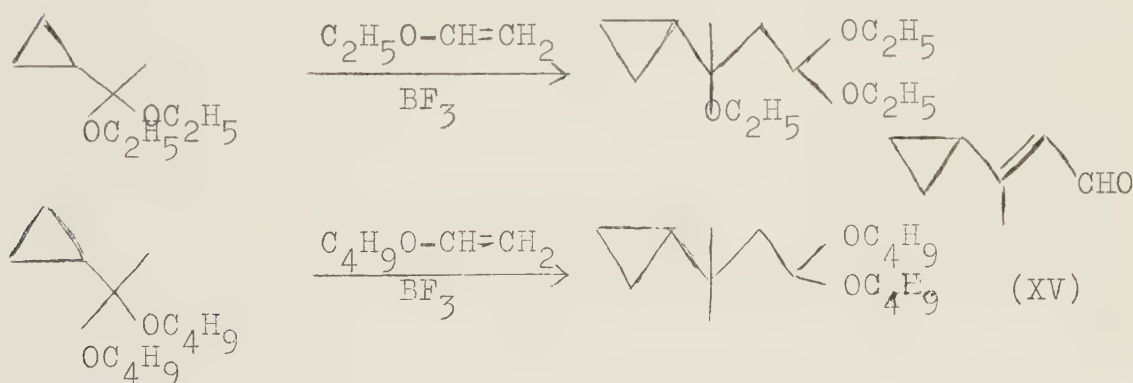
Mikhailov et Ter-Sarkisyan (25),(26) ont étudié la condensation de l'éther oxyde d'éthyle et de vinyle avec des acétals d'aldéhydes et de cétones aromatiques. Ils utilisent le chlorure de zinc dans l'acide acétique comme catalyseur.

Samokhvalov et ses collaborateurs ont fait la synthèse du citral (27)(XIV):



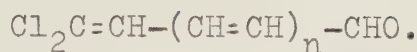
Ils utilisent comme catalyseur un mélange de chlorure de zinc anhydre et d'acide para-toluènesulfonique dans l'acide acétique.

Tout récemment, Song-Yu Tchen a réussi à synthétiser le cyclopropyl-3 butène-2 al-I (XV) de deux manières différentes (28):



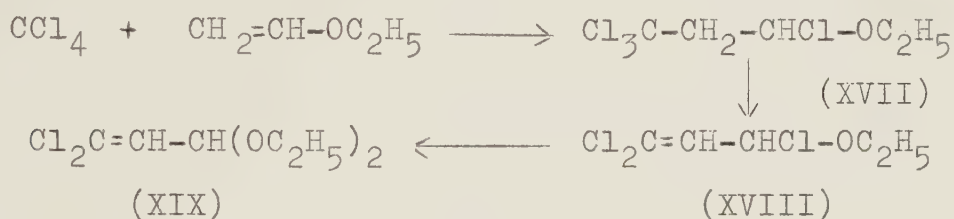
En suivant le même principe, nous avons pu préparer les aldéhydes $\text{Cl}_2\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_2)_n-\text{CHO}$ (XVI).

A- PREPARATION DES ALDEHYDES POLYENIQUES



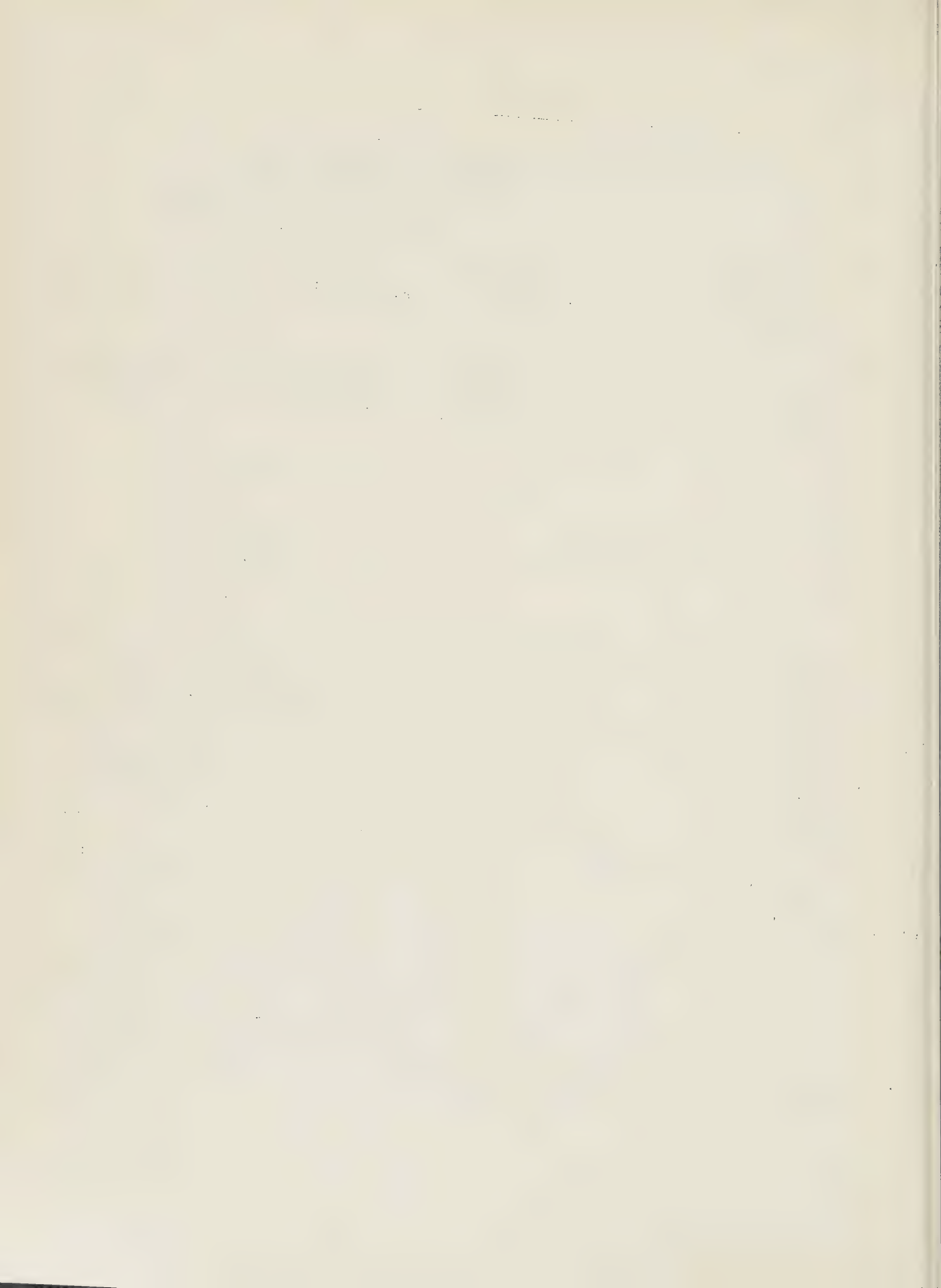
Bulloc (10) avait préparé les aldéhydes avec n: 1,2 et 3. Nous avons repris ce travail et nous avons préparé l'aldéhyde (XVI) avec n:4.

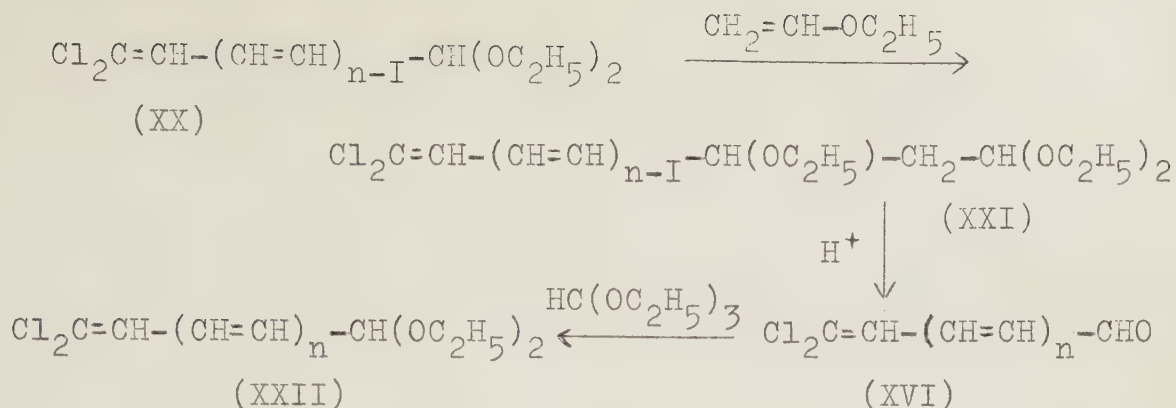
Pour cela, nous sommes partis du dichloro-1,1 diéthoxy-3,3 propène-1 dont Nesmeyanov et Zakharkin (5), (13) avait déjà fait la synthèse suivant le schéma:



L'addition du tétrachlorure de carbone sur l'éther oxyde d'éthyle et de vinyle donne le tétrachloro-1,1,1,3 éthoxy-3 propane (XVII) qui perd facilement une molécule d'acide chlorhydrique par simple chauffage pour donner le produit trichloré (XVIII); le chlore mobile de celui-ci est aisément remplaçable par un groupe éthoxy par action de l'éthylate de sodium et on obtient l'acétal (XIX).

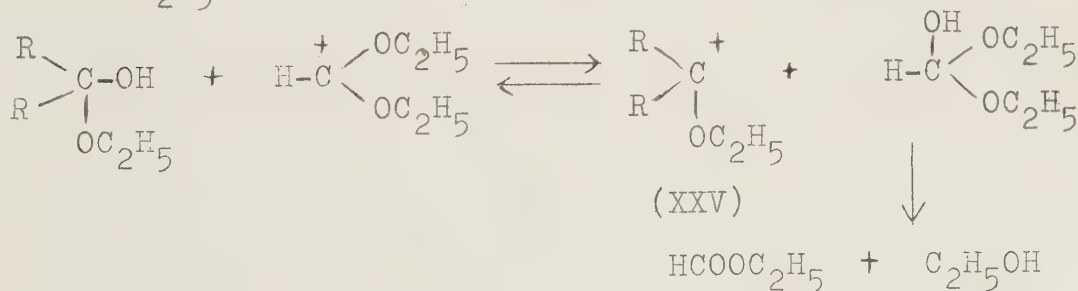
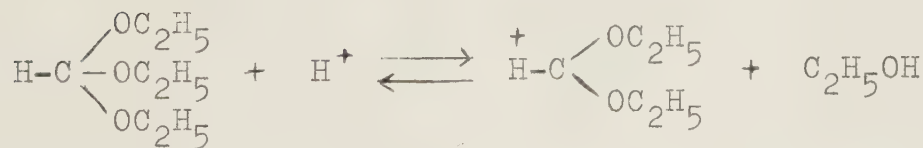
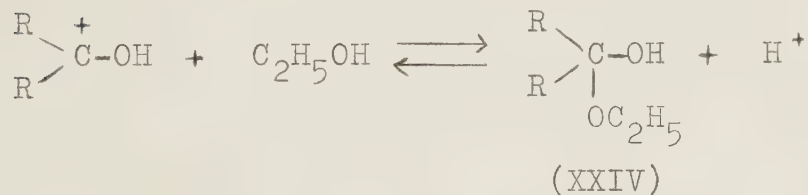
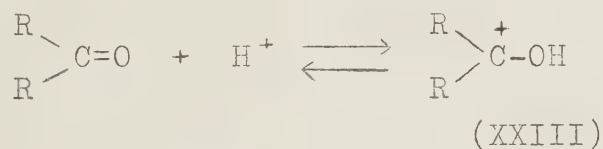
Nous avons fait l'addition de l'acétal (XIX,XX) sur l'éther oxyde d'éthyle et de vinyle (quantités équimoléculaires) en présence d'uncatalyseur acide qui est une solution dans l'acétate d'éthyle, de chlorure de zinc et d'éthérate de trifluorure de bore préparée d'après Isler (19). Nous avons obtenu 65% de dichloro-1,1 triéthoxy-3,5,5 pentène-1 (XXI, n:1) qui a donné 71% de dichloro-1,1 pentadiène-1,3 al-5 (XVI, n:1) par chauffage dans l'acide acétique à 75% contenant un peu d'acide sulfurique concentré.

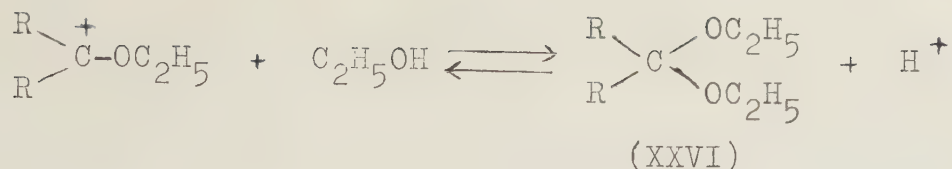




L'aldéhyde (XVI, n:1) a été acétalisé avec l'orthoformiate d'éthyle en présence d'acide para-toluènesulfonique et nous avons préparé le dichloro-1,1 diéthoxy-5,5 pentadiène-1,3 (XXII, n:1).

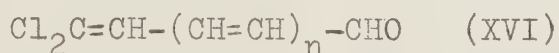
Le mécanisme de la formation des acétals a été proposé par Kenzie et Stocker (29) et peut être schématisé de la façon suivante:





Sous l'influence de catalyseur acide, il y a formation des carbocations (XXIII) puis (XXV) qui par fixation de l'alcool, conduisent respectivement à l'hémiacétal (XXIV), puis à l'acétal (XXVI).

En répétant cette suite d'opérations, nous avons pu préparer les aldéhydes (XVI) avec $n:1,2,3$ et 4.



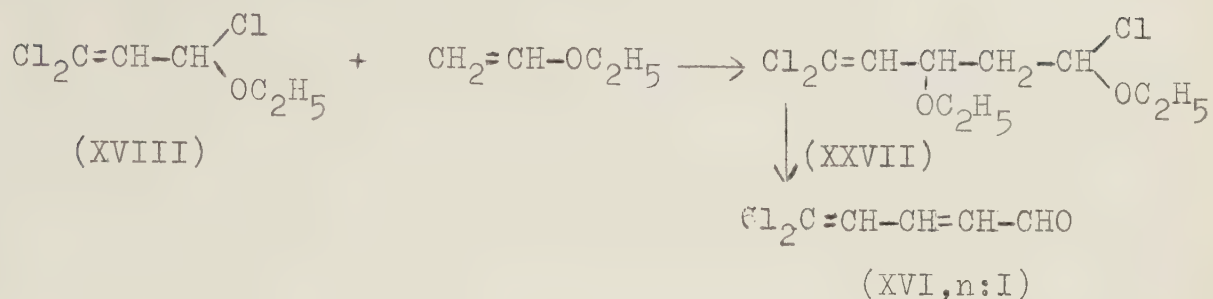
Pour passer de l'aldéhyde (XVI) à l'acétal correspondant (XXII), nous devons utiliser des catalyseurs de plus en plus acides lorsque n augmente. Avec $n:1$, l'acide para-toluènesulfonique suffit, mais pour $n:3$, il faut utiliser de l'acide orthophosphorique de densité 1,71. Pour $n:2$, on obtient un mélange d'aldéhyde et d'acétal avec de l'acide para-toluènesulfonique alors qu'avec de l'acide orthophosphorique de densité 1,61 on obtient uniquement de l'acétal.

Après que cette série eut été achevée, nous avons eu connaissance des travaux de Zahkarkin et Sorokina (9). Ils obtiennent l'aldéhyde (XVI, $n:1$) de deux façons différentes:

a) ils condensent le diéthyl acétal de la β - β -dichloracroléine avec l'éther oxyde d'éthyle et de vinyle en présence de chlorure de zinc à 45°; ils obtiennent l'acétal-éther (XXI, $n:1$) avec un rendement de 70,5%. L'hydrolyse avec de l'acide chlorhydrique dilué de cet acétal-éther donne l'aldéhyde (XVI, $n:1$) avec un rendement de 78%.

b) d'une manière analogue, la condensation du trichloro-1,1,3 éthoxy-3 propène-1 (XVIII) avec l'éther oxyde d'éthyle et de vinyle donne le trichloro-1,1,5 diéthoxy-3,5 propène-1 (XXVII) avec un rendement de 90%, l'hydrolyse de ce dernier avec de l'acide chlorhydrique dilué donne l'al-

déhyde (XVI,n:I) avec un rendement de 68%.

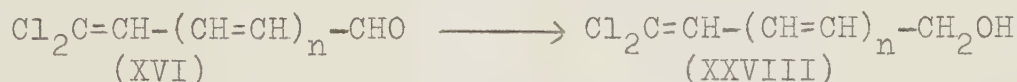


Ils préparent l'acétal (XXII,n:I) par une méthode différente; ils n'acétalisent pas l'aldéhyde, mais ils chauffent l'acétal-éther (XXI,n:I) avec du sulfate acide de potassium, amenant ainsi le départ d'une molécule d'alcool.



Dans la série des aldéhydes (XVI), ils n'ont fait que les aldéhydes avec n:0 et I.

Les aldéhydes (XVI) ont été réduits par l'hydrure de lithium et d'aluminium en alcools correspondants (XXVIII)



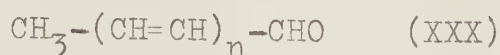
Les aldéhydes (XVI) ont également été oxydés par l'oxyde d'argent en acides correspondants (XXIX) suivant la méthode décrite par Delépine et Bonnet (30).



L'aldéhyde (XVI,n:4) a été caractérisé par son analyse son spectre d'absorption ainsi que par les spectres d'absorption de sa dinitro-2,4 phénylhydrazone et de sa semicarbazone. Les alcools (XXVIII) ont été caractérisés par leurs analyses leurs spectres d'absorption ainsi que par les analyses et

spectres d'absorption de leurs phényluréthannes, les acides (XXIX) par leurs analyses et leurs spectres d'absorption.

Les propriétés optiques des aldéhydes (XVI) sont remarquables puisque l'incrément pour chaque double liaison supplémentaire est de 35-36 m μ pour les valeurs suivantes de n: 0, 1, 2 et 3. Pour n:4, l'incrément n'est plus que de 30 m μ . Au contraire pour les aldéhydes du type (XXX), l'incrément n'est pas constant (31) (32).



n	C	λ_{max}	Solvant	ϵ	$\Delta \lambda$
1	4	220	Ethanol	15000	0
2	6	271	--	25000	51
3	8	315	--	37000	44
4	10	351	--	22000	36
5	12	377	--	51000	26
		370	Dioxanne	58000	0
6	14	393	--	65000	23
7	16	415	--	63000	22

(Cf. page suivante le tableau de constantes des aldéhydes (XVI)).

Les propriétés optiques des aldéhydes (XVI) montrent la forte influence de la substitution des hydrogènes en β de l'acroléine par 2 atomes de chlore.

n	Aldéhyde				24 DNP			S.C.		
	Eb°/mm ou F	$\lambda_{\max}$	ε	$\Delta\lambda$	F	$\lambda_{\max}$	ε	F	$\lambda_{\max}$	ε
0	125°/760	245	9200	0	164°	374	39100	192°	292	13700
I	80°/4,5	281	17700	36	175°	387	46700	192°	305,3 318	34300 30700
2	69°/0,04 32-33°	316	32000	35	216°	401,5	54200	218°	303,5 318 331 347,5	24000 44100 65300 60100
3	72-73°5	351	56100	35	234°	419	61200	222°	323 338 355 374	12400 25700 41300 41300
4	115-116°	381	66500	30	220°	426		225°	343 359 378 400	

Les longueurs d'onde sont exprimées en μ

Les spectres U.V. des aldéhydes et des S.C. sont faits dans l'alcool et les 24 DNP dans le chloroforme.

24 DNP : dinitro-2,4 phénylhydrazone

S.C. : semicarbazone

	$\lambda_{\max}$			Références
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ (a)	208		0	(33)
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$ (b)	245	9200	37	(6)
24 DNP de (a)	366	25500	0	(34)
24 DNP de (b)	374	39100	8	(6)
S.C. de (a)	264,5	19000	0	(33)
S.C. de (b)	292	13700	28	(6)

Le déplacement subi par le maximum est comparable à celui qu'avait noté Julia (35) pour la méthyl β - β -dichlorovinylcétone.

	$\lambda_{\max}$			Références
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$	210	7000	0	(35)
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}=\text{CHCl}$	228	10000	18	(35)
$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}=\text{CCl}_2$	239-242	12000	29-32	(35)

Ce déplacement diminue lorsque l'aldéhyde est plus conjugué.

	$\lambda_{\max}$			Références
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$	208		0	(33)
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$	245	9200	37	(6)
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	258	29000	0	(36)
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	281	17700	23	

	Alcool			Phényluréthane			Acide		
	Eb°/mm ou F	$\lambda_{\max}$	ϵ	F	$\lambda_{\max}$	ϵ	F	$\lambda_{\max}$	ϵ
0	75-77°/20						77°		
I	71°/0,5	239 246 254	20800 23100 16600	96°	240 247	39800 41300	124°	270	27500
2	87°/0,015	271 281 293	30200 45300 39200	108°	259 271 281 294	18600 33200 44400 36000	163°	287 296,5 308	34750 48400 36500
3	83°	287 298 312 327	16700 35300 58400 55900	119°	275 286 298,5 312,5 328	23500 31800 47300 66700 62400	182°	311 325 342	50900 78100 73000
4	105°	309 323 339 358	20200 42800 71100 71900				207°	321 334 351 370	25600 54600 86300 88000

Références: n:0 Alcool (37)

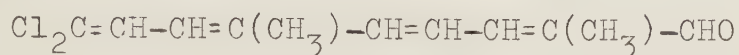
Acide (3).

Les spectres U.V. sont faits dans l'alcool.

n	Acétal		
	Eb°/mm	λ_{max}	ϵ
0	83-84°/15		
I	104°/3,5	239,8	18700
		246,9	21200
		255,4	17100
2	78-79°/0,04	270	18200
		281	26900
		293	29000
3		286	21400
		298	39600
		312	61500
		329	59100

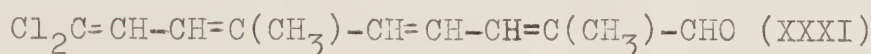
Les spectres U.V. sont faits dans l'alcool.

B- PREPARATION D'UNE SERIE D'ALDEHYDES POLYENIQUES DONT
LE TERME FINAL EST L'ALDEHYDE

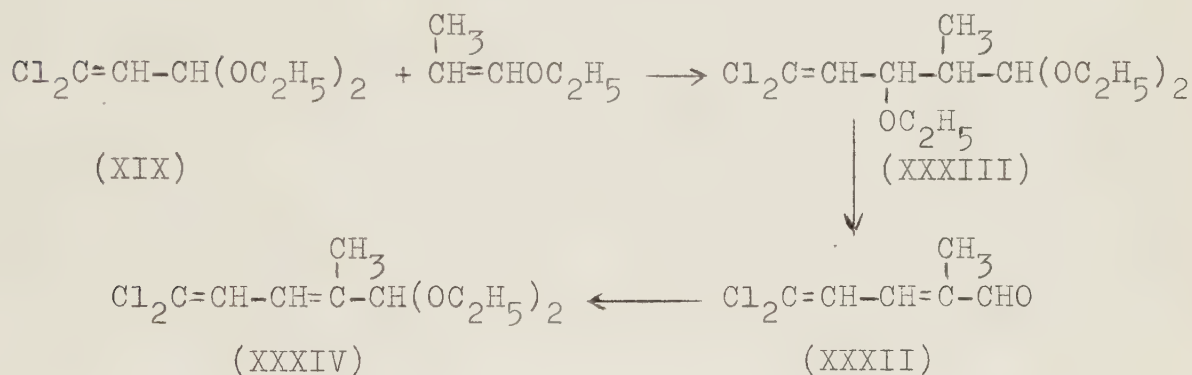


Il était pour nous intéressant d'introduire dans ces chaînes polyéniques des groupes méthyles dont les positions répondent à la règle isoprénique.

Nous avons ainsi préparé l'aldéhyde:



Nous avons obtenu l'aldéhyde (XXXII) d'une manière analogue à celle employée pour l'obtention de (XVI,n:I)



Nous avons remplacé l'éther oxyde d'éthyle et de vinyle par de l'éther oxyde d'éthyle et de propényle. Cet éther est préparé selon la méthode de Mikhailov (38) et de Yanovskaya (39).



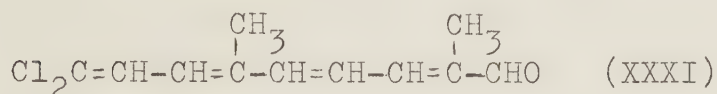
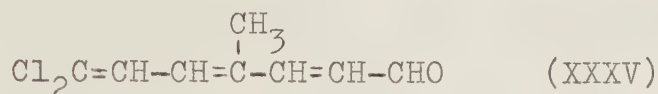
On distille l'acétal de l'aldéhyde propionique sur un mélange d'acide paratoluènesulfonique et de quinoléine.

L'acétal de l'aldéhyde propionique est obtenu par acétalisation de l'aldéhyde propionique avec de l'éthanol anhydre en présence de chlorure d'ammonium.

L'acétal-éther (XXXIII) est obtenu avec un rendement de

58% et donne par hydrolyse dans l'acide acétique à 75% contenant un peu d'acide sulfurique, 76% d'aldéhyde (XXXII). Ce dernier est acétalisé en (XXXIV) avec de l'orthoformiate d'éthyle en présence d'acide orthophosphorique.

Ainsi en répétant cette suite d'opérations et en utilisant soit l'éther oxyde d'éthyle et de vinyle, soit l'éther oxyde d'éthyle et de propényle, nous avons obtenu les aldéhydes (XXXV) et (XXXI).



Les aldéhydes ont été oxydés en acides.

Les acétals et acétals-éthers intermédiaires ont été caractérisés par leurs analyses et leurs spectres d'absorption les aldéhydes par leurs analyses, leurs spectres d'absorption ainsi que par les analyses et spectres d'absorption de leurs dinitro-2,4 phénylhydrazones et semicarbazones et les acides par leurs analyses et leurs spectres d'absorption.

	Aldéhyde				24 DNP			S.C.		
	Eb°/mm ou F	$\lambda_{\max}$	ϵ	$\Delta \lambda$	F	$\lambda_{\max}$	ϵ	F	$\lambda_{\max}$	ϵ
(XVI,n:0)	125°/760	245	9200	0	164°	374	39100	192°	292	13700
(XXXII)	62-63°	287	29700	42	220°	390	43400	195°	310 320	51400 46200
(XXXV)	61-62°	317 325	41600 41600	30 38	234°	329 400	19900 47300	209°	319 333 349	43200 62000 55900
(XXXI)	81-82°	349 362	50000 50000	32 37	239°	420	50000	212°	343 360 380	37000 55800 54400

2. The second part of the document focuses on the implementation of these practices. It provides a detailed description of the systems and procedures in place to ensure that all data is properly recorded and maintained. This includes a discussion of the roles and responsibilities of the staff involved in the process, as well as the specific steps taken to ensure the integrity of the data.

3. The third part of the document discusses the results of the implementation. It presents a series of charts and graphs that illustrate the progress made in achieving the goals set out in the first part of the document. These results show that the implementation of the new practices has led to a significant improvement in the accuracy and reliability of the data, as well as a more efficient and effective process for collecting and analyzing information.

4. The final part of the document provides a summary of the findings and conclusions. It reiterates the importance of maintaining accurate records and the need for ongoing monitoring and evaluation to ensure that the practices remain effective and up-to-date. The document also includes a list of recommendations for future work, based on the findings of the study.

10/1/2020
10/1/2020
10/1/2020

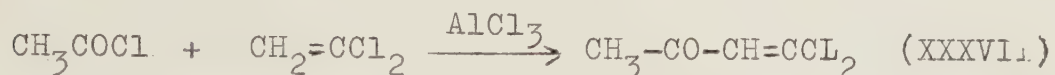
n	Acide			Acétal		
	F	$\lambda_{\max}$	ϵ	Eb°/mm	$\lambda_{\max}$	ϵ
I	77°			83-84°/15		
2	123-124°	274	26900	82-83°/0,5	245,5	22900
					253,2	27200
					260,5	20400
3	167-168°	290,5	29200	87-88°/0,03	265	14100
		306	41300		276,5	25300
		317,5	35900		287	32800
					300	31900
					320	12200

Les spectres UV sont faits dans l'alcool.

n: nombre de double liaison.

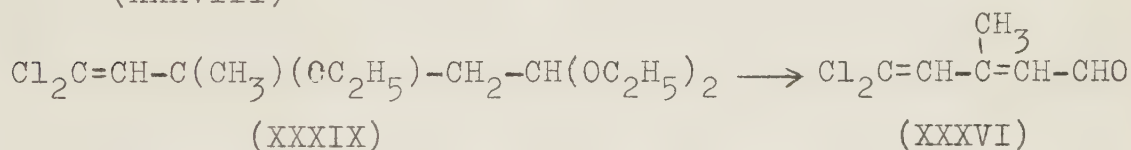
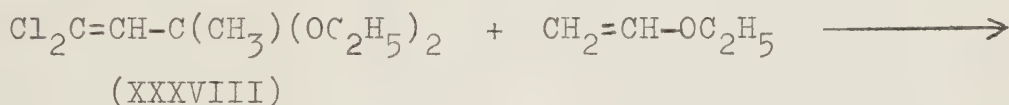
C- PREPARATION DE L'ALDEHYDE $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CHO}$

Pour préparer cet aldéhyde, nous nous sommes adressés à la méthyl β - β -dichlorovinylcétone (XXXVII). Cette cétone a été préparée par Heilbron, Jones et Julia (I) par la réaction de Friedel sur le chlorure de vinylidène:



Nous avons cétalisé cette cétone avec de l'orthoformiate d'éthyle en présence d'acide para-toluènesulfonique et nous avons obtenu le dichloro-I,I diéthoxy-3,3 butène-I (XXXVIII) avec un rendement de l'ordre de 75%.

Nous avons essayé d'appliquer les mêmes réactions que celles employées pour l'acétal de la β - β -dichloracroléine: addition du cétal (XXXVIII) sur l'éther oxyde d'éthyle et de vinyle et hydrolyse du cétal-éther (XXXIX):



Nous avons essayé comme catalyseur le mélange d'Isler (I9) éthérate de trifluorure de bore-chlorure de zinc dans l'acétate d'éthyle, l'éthérate de trifluorure de bore, le chlorure ferrique, le chlorure de zinc seul dissous dans l'acétate d'éthyle. Nous avons opéré à 0° et à 30-35°. En général, le produit obtenu se distille très difficilement et donne un liquide qui cristallise et qui a une odeur de pommes. Le distillat est recristallisé dans l'éther de pétrole (Eb.: 60-80°) et donne un solide blanc F: 62°.

Tr. %: C 41,72 H 2,92.

Il absorbe à 228,7 m μ et à 328,7 m μ en lumière ultraviolette: ce n'est donc ni l'acétal-éther attendu, ni l'aldéhyde

(XXXVI). Au spectre I.R., il présente une bande $>C=O$ à 1730 cm^{-1} correspondant à un aldéhyde saturé.

Avec l'éthérate de trifluorure de bore ou le chlorure ferrique, en opérant entre -5° et 0° , nous avons obtenu dans les deux cas, avec un rendement de 27%, un liquide incolore.

Avec BF_3, Et_2O				Avec $FeCl_3$			
$Eb_{0,8}: 100^{\circ}$		$n_D^{18^{\circ}}: 1,4550$		$Eb_{0,8}: 99-100^{\circ}$		$n_D^{20^{\circ}}: 1,4530$	
Tr. %:	C	51,62	51,37	Tr. %:	C	51,44	51,37
	H	7,92	7,93		H	7,78	7,88

Le spectre I.R. est à peu près identique à celui du dichloro-1,1 méthyl-4 triéthoxy-3,5,5 pentène-1 (XXXIII). Le produit n'absorbe pas en lumière ultraviolette.

Nous l'avons hydrolysé selon la méthode habituelle (acide acétique à 75%-acide sulfurique); nous avons obtenu un produit que nous n'avons pu distiller. Nous n'avons pas pu isoler une dinitro-2,4 phénylhydrazone et une semicarbazone.

Dans un autre essai, nous avons essayé d'obtenir l'aldéhyde (XXXVI) sans isoler l'acétal-éther (XXXIX). Nous avons pris le catalyseur d'Isler et nous avons hydrolysé directement le milieu réactionnel. Nous avons obtenu par distillation un liquide qui cristallise et qui a la même odeur que celui obtenu précédemment. Il absorbe à 237 et 322 $m\mu$ en lumière ultraviolette.

Ne pouvant obtenir l'aldéhyde (XXXVI) par cette méthode, nous nous sommes adressés à la transposition de Rupe qui permet le passage d'un alcool acétylénique à l'aldéhyde α - β éthylénique



Bullot (8) a obtenu le dichloro-1,1 pentadiène-1,3 al-5 (XLI) avec un rendement de 77% en soumettant le dichloro-1,1

CONTENTS
ORIGINAL ARTICLES
The Effect of the Diet on the Blood Pressure in Normal and Hypertensive Persons
The Effect of the Diet on the Blood Pressure in Normal and Hypertensive Persons
The Effect of the Diet on the Blood Pressure in Normal and Hypertensive Persons

ORIGINAL ARTICLES
The Effect of the Diet on the Blood Pressure in Normal and Hypertensive Persons
The Effect of the Diet on the Blood Pressure in Normal and Hypertensive Persons
The Effect of the Diet on the Blood Pressure in Normal and Hypertensive Persons

ORIGINAL ARTICLES
The Effect of the Diet on the Blood Pressure in Normal and Hypertensive Persons
The Effect of the Diet on the Blood Pressure in Normal and Hypertensive Persons
The Effect of the Diet on the Blood Pressure in Normal and Hypertensive Persons

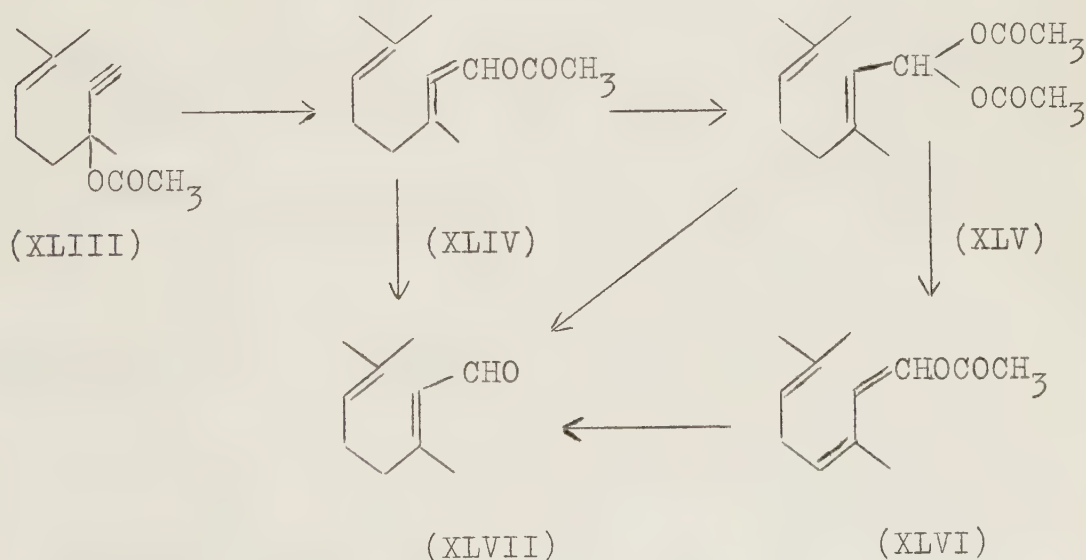
pentène-I yne-4 ol-3 (XL) à l'action d'un milieu acétique-chlorhydrique.



Nous avons appliqué le même traitement au dichloro-I,I méthyl-3 pentène-I yne-4 ol-3 (XLII), mais nous avons obtenu des résines.



Nous avons essayé un traitement plus doux et nous avons appliqué la méthode de Saucy (40). Saucy a obtenu le citral (XLVII) à partir de l'acétate de déhydro linalol (XLIII). Celui-ci chauffé dans l'acide acétique en présence de sels d'argent donne l'acétate allénique (XLIV). La réaction s'accompagne de la formation du diacétate (XLV) et de l'énolacétate (XLVI). En saponifiant dans des conditions douces, il obtient le citral (XLVII).

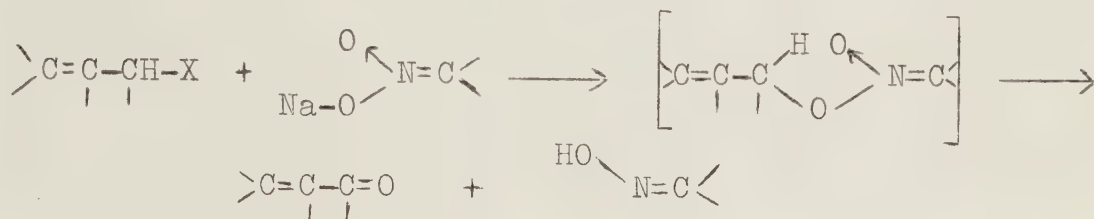


En appliquant cette méthode à l'acétate de (XL) obtenu

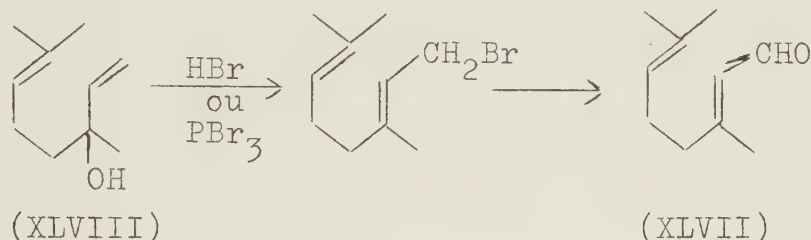


selon (41), nous avons encore obtenu des résines.

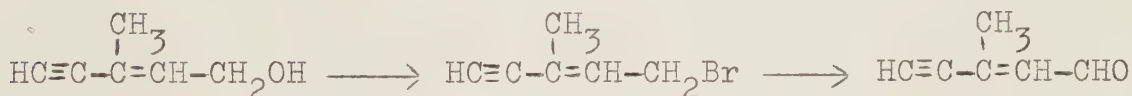
Enfin, nous nous sommes adressés à la réaction de formation des aldéhydes α - β éthyléniques à partir des halogénures allyliques au moyen du sel alcalin du nitropropane (42)(43).



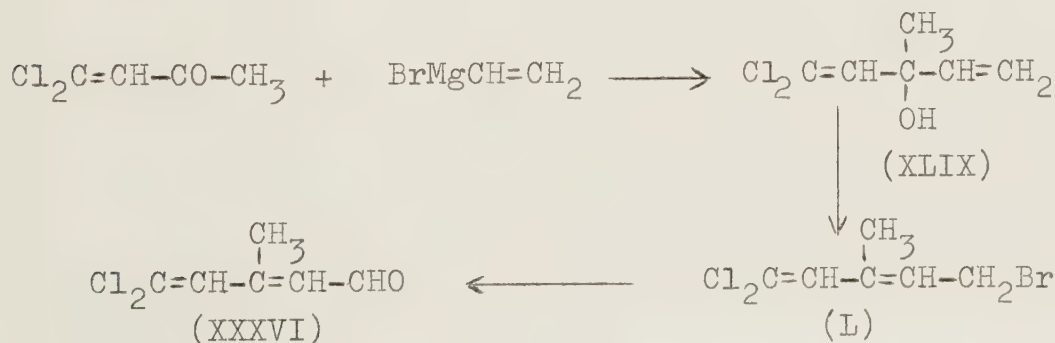
Isler et ses collaborateurs (42) préparent le citral (XLVII) à partir du linalol (XLVIII).



Ils préparent aussi le méthyl-3 pentène-2 yne-4 al-I à partir du méthyl-3 pentène-2 yne-4 ol-I.



Nous avons préparé le dichloro-I,I méthyl-3 pentadiène-I, 4 ol-3 selon le mode opératoire de Surzur (13).



Cet alcool (XLIX) a été soumis à l'action du tribromure de phosphore. Nous avons obtenu le bromure (L) que nous n'avons pu distiller. C'est un liquide très lacrymogène et qui se décompose sous l'action de la chaleur. Ce bromure sous l'action du nitropropane en milieu alcalin donne l'aldéhyde (XXXVI). Le rendement calculé sur la semicarbazone est de 15%. L'aldéhyde n'a pu être distillé. Il a été caractérisé par son spectre UV, sa dinitro-2,4 phénylhydrazone et sa semicarbazone.

Dans le tableau suivant, nous voyons l'influence du méthyl suivant sa position par rapport à la fonction carbonyle.

The first part of the book is devoted to a general
survey of the history of the world, from the
beginning of time to the present day. The author
discusses the various stages of human civilization,
from the primitive state of nature to the
establishment of the first societies. He then
describes the progress of the human mind, from
the earliest attempts at philosophy to the
modern scientific method. The second part of the
book is a detailed account of the history of the
world, from the beginning of the Christian era to
the present day. It covers the various empires
and nations that have risen and fallen, and the
events that have shaped the course of human
history. The third part of the book is a
discussion of the future of the world, and the
role of the human race in the universe.

	λ max	ϵ	Référence
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$	245	9200	(2)
2,4-DNP	374	39100	(2)
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$	253	5200	(84)
2,4-DNP	372	41500	(84)
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	239-242	12000	(1)
2,4-DNP	374	30000	(1)
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	281	17700	
2,4-DNP	387	46700	
S.C.	305	34300	
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	287	18900	(84)
2,4-DNP	388	39100	(84)
S.C.	305	47000	(84)
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CHO}$	284		
2,4-DNP	390	34500	
S.C.	299	28000	
	311	35800	
	322	30700	
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$	287	29700	
2,4-DNP	390	43400	
S.C.	310	51400	
	320	46200	
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	282	16700	(12)
2,4-DNP	390	28500	(12)
S.C.	300	22600	(12)

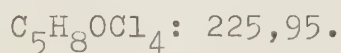
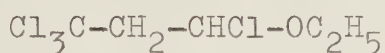
PARTIE EXPERIMENTALE

La solution de dinitro-2,4 phénylhydrazine utilisée au cours de ce travail est la suivante: 2,5 g. de réactif sont dissous dans 100 cm³ de méthanol contenant 4 cm³ d'acide sulfurique concentré. On filtre la solution.

La solution de semicarbazide utilisée est la suivante: une solution de 4 g. de chlorhydrate de semicarbazide et de 6 g. d'acétate de sodium dans 20 cm³ d'alcool absolu est portée à reflux pendant 15 minutes. Après refroidissement, elle est filtrée.

- A -

TETRACHLORO-1,1,1,3 ETHOXY-3 PROPANE.



Dans un ballon à 3 cols de 3 l., muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant ascendant, on verse 1750 g. (II,3 moles) de tétrachlorure de carbone distillé sur anhydride phosphorique, contenant 1,5 g. de porophore (azodiisobutyronitrile). On porte le tétrachlorure de carbone au voisinage de l'ébullition et on ajoute goutte à goutte 360 g. (5 moles) d'éther oxyde d'éthyle et de vinyle contenant 1,5 g. de porophore; la vitesse d'addition est réglée de manière à maintenir une douce ébullition (addition en 2 heures) environ). L'addition terminée, on maintient une douce ébullition pendant 2 heures. Ensuite, on évapore sous pression réduite le tétrachlorure de carbone et on distille 1005 g. de tétrachloro-1,1,1,3 éthoxy-3 propane (Rdt: 89%). Eb_{I6}: 87-88° n_D²⁴: 1,4696.

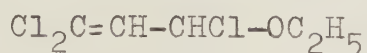
La littérature indique:

(45) Eb_{II}: 79-80°; n_D²⁵: I,4695.

(6) Eb_{II}: 80-81°; n_D^{16,5}: I,4730.

Il se forme une petite quantité d'un produit solide, blanc, probablement du nitrile tétraméthylsuccinique que l'on sépare facilement par décantation.(46).

TRICHLORO-I,I,3 ÉTHOXY-3 PROPENE-I.



C₅H₇OC₃Cl₃: 189,48.

1005 g de tétrachloro-I,I,I,3 éthoxy-3 propane sont chauffés pendant 5 h à 120-140°. Quand le dégagement d'acide chlorhydrique a pris fin, on distille le résidu et obtient 756 g de trichloro-I,I,3 éthoxy-3 propène-I (Rdt: 90%).

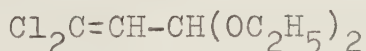
Eb_{I7}: 76°; n_D²²: I,4798.

La littérature indique:

(5) Eb_{I4}: 76-77°; n_D²⁰: I,4797.

(10) Eb_{2I}: 82-83°; n_D²¹: I,4809.

DICHLORO-I,I DIÉTHOXY-3,3 PROPENE-I.



C₇H₁₂O₂Cl₂: 199,09.

L'éthylate de sodium est préparé par addition de 100 g (4,35 moles) de sodium dans 1300 cm³ d'éthanol anhydre. On verse goutte à goutte en 3 h 756 g (4 moles) de trichloro-I, I,3 éthoxy-3 propène-I dans la solution d'éthylate de sodium refroidie par un bain de glace. Il se forme un précipité jaune pâle de chlorure de sodium. On agite une nuit à la température ordinaire. Ensuite, on ajoute de l'eau jusqu'à ce que le précipité se dissolve complètement, extrait la phase organique à l'éther et sèche sur sulfate de sodium anhydre. On obtient par distillation 623 g (Rdt: 79%) d'acétal sous forme d'un liquide incolore. Eb_{I9}: 84-85°; n_D^{18,5}: I,4485.

La littérature indique:

- (5) $E_{b_{15}}$: 83-84°; n_D^{20} : 1,4478.
 (10) $E_{b_{18}}$: 87-88°; n_D^{18} : 1,4476.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone du dichloro-1,1 propène-1 al-3:

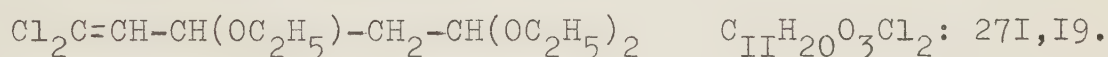
En traitant l'acétal par le réactif de dinitro-2,4 phénylhydrazine, on obtient des cristaux jaunes que l'on filtre sur alumine dans le benzène. Après plusieurs recristallisations dans le mélange chloroforme-méthanol, on obtient des cristaux orangés. F: 164-165°.

Spectre U.V. (chloroforme) λ_{max} : 374 m μ , ϵ : 39000.

La littérature indique:

- (2) F: 164-165°.
 (6) F: 164-165°. Spectre UV (chloroforme) λ_{max} : 374 m μ
 ϵ : 39100.

DICHLORO-1,1 TRIETHOXY-3,5,5 PENTENE-1.



Le catalyseur est préparé d'après la méthode d'Isler (19). On dissout 5,7 g de chlorure de zinc anhydre dans 57 cm³ d'acétate d'éthyle anhydre et 1 cm³ d'éthérate de trifluorure de bore fraîchement distillé (solution à 33%) (19).

On ajoute à 200 g (1 mole) de dichloro-1,1 diéthoxy-3,3 propène-1, 20 cm³ de la solution de catalyseur et on agite pendant 1/4 h à la température ordinaire. La solution ainsi obtenue vire de l'incolore au jaune pâle. Ensuite, on verse goutte à goutte en 1 h 1/2, 95 cm³ (1 mole) d'éther oxyde d'éthyle et de vinyle en maintenant entre 30 et 35° la température du milieu réactionnel, lequel vire du jaune pâle au rouge. L'addition terminée, on agite encore pendant 15 mn, ensuite on ajoute 100 cm³ de soude 2N. Le milieu réactionnel vire du rouge au jaune. On filtre sur large bûchner pour éliminer les sels de zinc, on extrait la phase organique à l'éther

et on sèche sur carbonate de potassium anhydre. Après évaporation des solvants, on a séparé par distillation sous atmosphère d'azote:

a) 14 g d'acétal n'ayant pas réagi $Eb_{0,8}$: 43°; n_D^{23} : 1,4456.

b) après une fraction intermédiaire de 3 g, 177 g d'acétal-éther attendu $Eb_{0,8}$: 90°; n_D^{23} : 1,4480.

Rdt en acétal-éther par rapport à l'acétal mis en jeu: 65%.

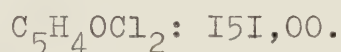
Rdt en acétal-éther par rapport à l'acétal ayant réagi: 70%.

La littérature indique:

(14) $Eb_{0,3}$: 79°; $n_D^{17,5}$: 1,4498.

(9) Eb_2 : 96-98°; n_D^{20} : 1,4480.

DICHLORO-1,1 PENTADIENE-1,3 AL-5.



95 g (0,35 mole) de dichloro-1,1 triéthoxy-3,5,5 pentène-1 dissous dans un mélange de 110 g d'acide acétique à 75% et de 0,7 cm³ d'acide sulfurique concentré, sont placés dans un ballon Vigreux de 500 cm³ et chauffés avec un bain d'huile porté à 125-135°. Le mélange d'éthanol, d'acétate d'éthyle et d'eau formé est condensé au fur et à mesure de sa formation. On distille ainsi 124 cm³ de ce mélange. Ensuite, quand la température des vapeurs ne peut être maintenue constante, le résidu est versé dans 365 cm³ d'eau. On décante la couche huileuse, on extrait la phase organique à l'éther et on sèche sur sulfate de sodium anhydre en présence d'hydroquinone. Après avoir évaporé l'éther, on obtient par distillation sur hydroquinone et sous atmosphère d'azote 37,5 g (Rdt: 71%) d'aldéhyde (liquide légèrement lacrymogène, jaune, brunissant à la lumière). Eb_I : 58°; $n_D^{21^0}$: 1,5855.
Spectre UV (alcool): λ_{max} : 281 mμ, ε: 17700.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone: elle a été obtenue après filtration sur alumine dans le benzène, puis plusieurs recristallisations dans le benzène, sous forme de cristaux rouge foncé.

F: 175°.

Spectre UV (chloroforme): $\lambda_{\max}$: 388 m μ , ϵ : 46700.

Semicarbazone: après plusieurs recristallisations dans le méthanol, elle a été obtenue sous forme de paillettes blanches

F: 192° (décomposition)

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 305,3 m μ , ϵ : 34300

$\lambda_{\max}$: 318 m μ , ϵ : 30700.

La littérature indique:

Aldéhyde: (10),(14): Eb_{4,5}: 80°; n_D^{19} : 1,5882.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 281 m μ , ϵ : 17700

(9): Eb₈: 76-77°; n_D^{20} : 1,5949.

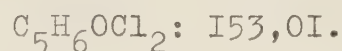
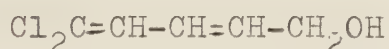
Dinitro-2,4 phénylhydrazone: F: 175°. (10),(14)

Spectre UV (chloroforme): $\lambda_{\max}$: 387 m μ , ϵ : 33100.

Semicarbazone: F: 192° (10),(14)

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 305 m μ , ϵ : 49700.

DICHLORO-1,1 PENTADIENE-1,3 OL-5.



A une solution agitée et refroidie par un bain de glace de 6,44 g (0,043 mole) de dichloro-1,1 pentadiène-1,3 al-5 et de 25 cm³ d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte 459 mg (0,012 mole) d'hydrure d'aluminium et de lithium mis en suspension dans 25 cm³ d'éther anhydre. L'addition terminée, on agite encore pendant 3 h; ensuite, on décompose prudemment l'excès d'hydrure avec de l'eau. La solution étherée débarrassée du précipité d'alumine par centrifugation est séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir évaporé l'éther, on obtient par distillation sur hydroquinone et sous atmosphère d'azote 3,3 g (Rdt: 51%) d'alcool (liquide incolore).

Eb_{0,5}: 71°; $n_D^{17,5}$: 1,5519.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 239 m μ , ϵ : 20800

$\lambda_{\max}$: 246 m μ , ϵ : 23100

$\lambda_{\max}$: 254 m μ , ϵ : 16600.



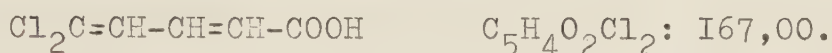
Analyse: $C_5H_6OCl_2$, Calc. %: C 39,24 H 3,95
Tr. 39,00 4,14

Phényluréthane: après plusieurs recristallisations dans l'éther de pétrole (Eb: 60-80°), elle a été obtenue sous forme d'aiguilles blanches, brillantes. F: 96°.

Spectre UV (alcool): λ_{max} : 240 m μ , ϵ : 39800.
 λ_{max} : 247 m μ , ϵ : 41300.
inflexion: 253 m μ , ϵ : 28200.

Analyse: $C_{12}H_{11}NO_2Cl_2$, Calc. %: C 52,96 H 4,07 N 5,15
Tr 52,86 4,01 5,10

DICHLORO-1,1 PENTADIENE-1,3 OIQUE-5.



500 mg (0,0033 mole) de dichloro-1,1 pentadiène-1,3 al-5 sont dissous dans une solution alcoolique de 1,4 g (0,0083 mole) de nitrate d'argent. On ajoute 11,6 cm³ (0,0116 mole) de soude IN par petites portions toutes les 5 mn en l'espace d'une heure; ensuite, on laisse le milieu réactionnel au repos pendant 20 h. On filtre le précipité d'argent et neutralise l'excès de soude par un courant de gaz carbonique. On évapore l'alcool, acidifie avec de l'acide chlorhydrique 2N. On extrait la phase organique à l'éther. La phase étherée est agitée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium; la couche bicarbonatée est acidifiée par de l'acide chlorhydrique 2N et extraite à l'éther. Cette dernière phase étherée est séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir évaporé l'éther, on recueille 250 mg d'acide que l'on recristallise dans l'éther de pétrole (Eb: 35-70°). On obtient 170 mg (Rdt: 30%) d'acide attendu. F: 124°.

Spectre UV (alcool): 270 m μ , ϵ : 27500.

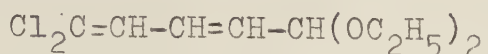
La littérature indique:

(8) F: 123°5-124°5

Spectre UV (alcool): λ_{max} : 277,5 m μ , ϵ : 26400.

(9) F: 120-122°.

DICHLORO-I,I DIETHOXY-5,5 PENTADIENE-I,3.



$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{OCl}_2$: 209,12.

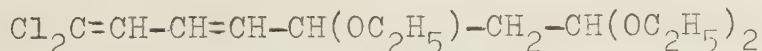
A 50 g (0,33 mole) de dichloro-I,I pentadiène-I,3 al-5 refroidi par un bain de glace, on ajoute 98,5 g (0,85 mole) d'orthoformiate d'éthyle dissous dans 50 cm³ d'éthanol anhydre. Ensuite, on ajoute goutte à goutte 110 mg d'acide para toluènesulfonique dissous dans 20 cm³ d'éthanol anhydre. On agite le milieu réactionnel pendant 21 h à la température ordinaire; ensuite, on le rend alcalin en versant 1,11 g de potasse anhydre dissous dans 20 cm³ d'éthanol anhydre. On lave avec une solution de bicarbonate de sodium saturée et glacée et extrait à l'éther. La phase étherée est séchée sur carbonate de potassium anhydre. Après avoir évaporé l'éther, on obtient par distillation sur hydroquinone et sous atmosphère d'azote 70 g (Rdt: 93%) d'acétal attendu (liquide incolore) Eb_{0,8}: 81-82°; $n_D^{22,5}$: 1,4850.

Spectre UV (alcool): λ_{max} : 239,8 mμ, ε: 18700
 λ_{max} : 246,9 mμ, ε: 21200
 λ_{max} : 255,4 mμ, ε: 17100.

La littérature indique:

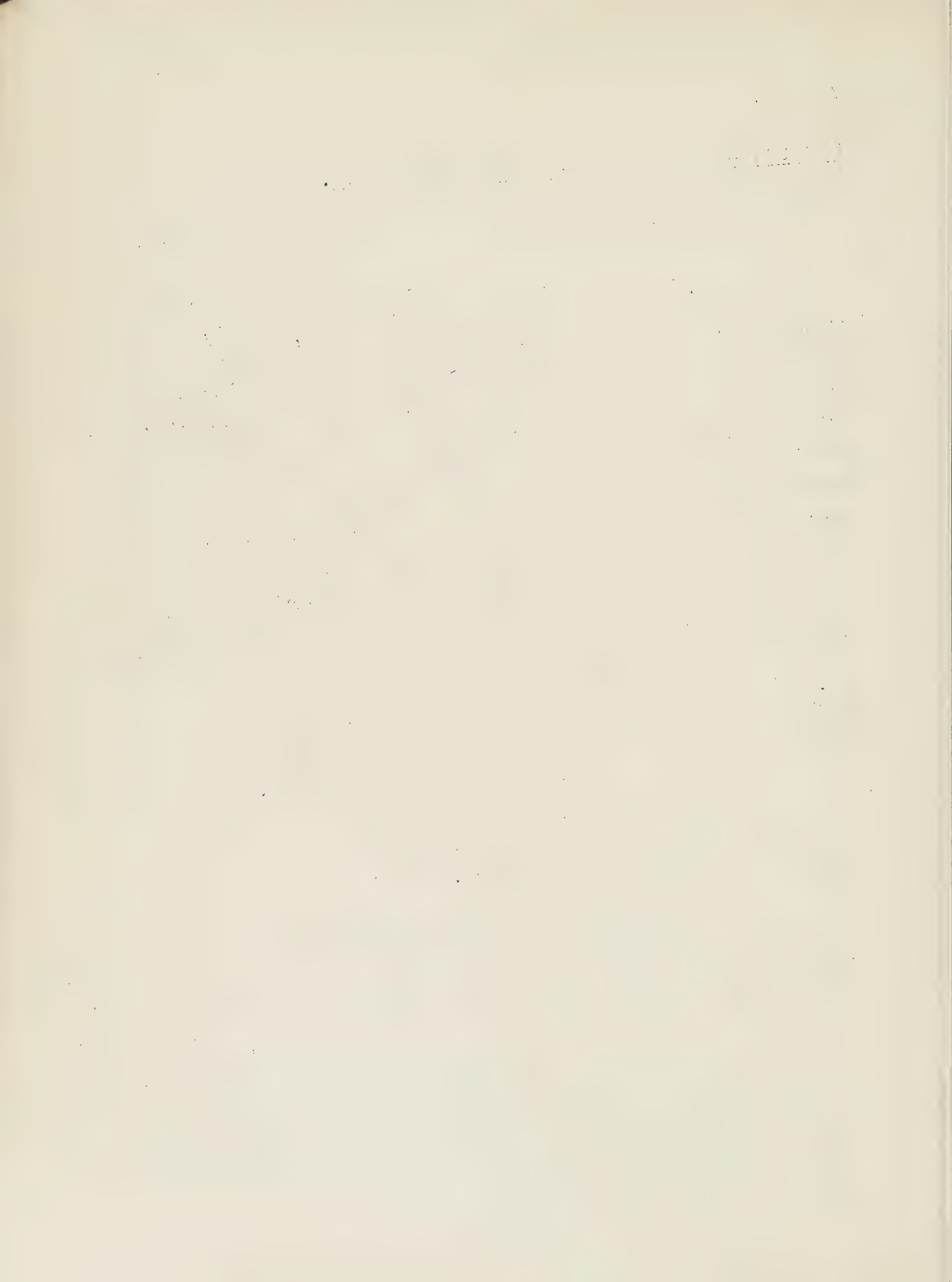
(10),(14) Eb_{3,5}: 104°; n_D^{19} : 1,4910.
 (9) Eb₇: 100-2°; n_D^{20} : 1,4920.

DICHLORO-I,I TRIETHOXY-5,7,7 HEPTADIENE-I,3.



$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Cl}_2$: 297,23

On ajoute à 330 g (1,47 mole) de dichloro-I,I diéthoxy-5,5 pentadiène-I,3 29,1 cm³ de la solution de catalyseur préparée ci-dessus. Le milieu réactionnel devient rouge. On ajoute goutte à goutte en 3 h 138 cm³ (1,47 mole) d'éther oxyde d'éthyle et de vinyle, en maintenant entre 30 et 35° la température



du milieu réactionnel, lequel vire du rouge à l'orange. L'addition terminée, on agite encore pendant 1 h, ensuite on ajoute 190 cm³ de soude 2N. Le milieu réactionnel vire de l'orange au jaune pâle. Après les opérations habituelles, on obtient par distillation sur hydroquinone et sous atmosphère d'azote 350 g (Rdt: 80%) d'acétal-éther (liquide jaune-pâle)

Eb_{0,2}: 105-107°; n_D²⁰: 1,4838.

La littérature indique:

(10), (14): Eb_{0,06}: 87°; n_D²¹: 1,4842.

DICHLORO-1,1 HEPTATRIENE-1,3,5 AL-7.



C₇H₆OCl₂: 177,04.

350 g (1,18 mole) de dichloro-1,1 triéthoxy-5,7,7 heptadiène-1,3 dissous dans un mélange de 722 g d'acide acétique à 75% et de 3,5 cm³ d'acide sulfurique concentré sont placés dans un ballon Vigreux de 2 l et chauffés avec un bain d'huile porté à 125-135°. Le mélange d'éthanol, d'acétate d'éthyle et d'eau est condensé au fur et à mesure de sa formation. Quand la température des vapeurs ne peut être maintenue constante, le résidu est versé dans de l'eau. On décante la couche huileuse, on extrait la phase organique à l'éther et on sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir évaporé les solvants on obtient par distillation sur hydroquinone et sous atmosphère d'azote 181 g (Rdt: 87%) d'aldéhyde attendu (solide jaune à odeur agréable) E_{0,15}: 115-118°, F: 32-33°. Spectre UV (alcool): λ_{max}: 316 mμ, ε: 32000.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone: Elle a été obtenue après filtration sur alumine dans le toluène, puis plusieurs recristallisations dans le toluène, sous forme de cristaux rouge foncé. F: 216°.

Spectre UV (chloroforme): λ_{max}: 401,5 mμ, ε: 54200.

Semicarbazone: après plusieurs recristallisations dans le méthanol, elle a été obtenue sous forme de paillettes jaune-pâle. F: 218°.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 303,5 m μ , ϵ : 24000
 $\lambda_{\max}$: 318 m μ , ϵ : 44100
 $\lambda_{\max}$: 331 m μ , ϵ : 65300
 $\lambda_{\max}$: 347,5 m μ , ϵ : 60100.

La littérature indique: (10), (14):

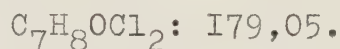
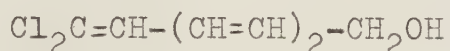
Aldéhyde: Eb_{0,04}: 69-70°; F: 32-33°.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 316 m μ , ϵ : 31800.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone: F: 216°.

Semicarbazone: F: 218°.

DICHLORO-I,I HEPTATRIENE-I,3,5 OL-7.



A une solution agitée et refroidie par un bain de glace de 10 g (0,0565 mole) de dichloro-I,I heptatriène-I,3,5 al-7 dissous dans 25 cm³ d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte 590 mg (0,0155 mole) d'hydrure double d'aluminium et de lithium mis en suspension dans 25 cm³ d'éther anhydre. L'addition terminée, on agite encore pendant 3 heures; après les opérations habituelles, on obtient par distillation 4 g (Rdt: 40%) d'alcool attendu (liquide incolore) Eb_{0,015}: 87°; $n_D^{17,5}$: 1,6213.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 271 m μ , ϵ : 30200
 $\lambda_{\max}$: 281 m μ , ϵ : 45300
 $\lambda_{\max}$: 293 m μ , ϵ : 39200.

Analyse: $\text{C}_7\text{H}_8\text{OCl}_2$: Calc. %: C 46,95 H 4,50
 Tr. 47,09 4,60

Phényluréthane: après plusieurs recristallisations dans l'éther de pétrole (Eb: 60-80°), elle a été obtenue sous forme de cristaux jaunes F: 108°.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 259 m μ , ϵ : 18600

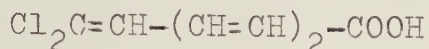
$\lambda_{\max}$: 271 m μ , ϵ : 33200

 $\lambda_{\max}$: 281 m μ , ϵ : 44400

 $\lambda_{\max}$: 294 m μ , ϵ : 36000.

Analyse: $C_{14}H_{13}O_2NCl_2$ Calc. %: C 56,39 H 4,39 N 4,70
Tr. 56,27 4,31 4,62

DICHLORO-I,I HEPTATRIENE-I,3,5 OIQUE-7.


 $C_7H_6O_2Cl_2$: 193,03.

I g (C,0056 mole) de dichloro-I,I heptatriène-I,3,5 al-7 est dissous dans une solution alcoolique de 2,4 g (0,0141 mole) de nitrate d'argent. On ajoute 0,82 g (0,0198 mole) de soude dissous dans 40 cm³ d'eau (soude N/2) par petites portions toutes les 5 mn en l'espace de 1 h; ensuite, on laisse le milieu réactionnel au repos pendant 20 h. On filtre le précipité d'argent et neutralise l'excès de soude par un courant de gaz carbonique. On évapore l'alcool, acidifie avec de l'acide chlorhydrique 2N. On essore le précipité formé. On recueille 360 mg (Rdt: 33%) d'acide attendu, F: 161° que l'on recristallise dans le benzène. F: 163-163°5.

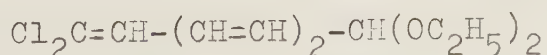
Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 287 m μ , ϵ : 34750

 $\lambda_{\max}$: 296,5 m μ , ϵ : 48400

 $\lambda_{\max}$: 308 m μ , ϵ : 36500.

Analyse: $C_7H_6O_2Cl_2$ Calc. %: C 43,55 H 3,13
Tr. 43,09 3,50

DICHLORO-I,I DIETHOXY-7,7 HEPTATRIENE-I,3,5.


 $C_{11}H_{16}O_2Cl_2$: 193,04

A 170 g (0,96 mole) de dichloro-I,I heptatriène-I,3,5 al-7, on ajoute 286 g (1,96 mole) d'orthoformiate d'éthyle dissous dans 60 cm³ d'éthanol anhydre. Ensuite, on ajoute goutte à goutte 8 g (4,9 cm³) d'acide orthophosphorique (d:1,61) dissous dans 60 cm³ d'éthanol anhydre. On agite le milieu réactionnel pendant 24 h à la température ordinaire

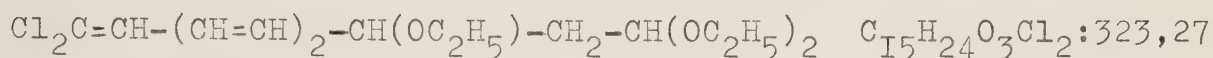
Après les opération habituelles, on obtient par distillation sur hydroquinone et sous atmosphère d'azote 209 g (Rdt: 86%) d'acétal (liquide jaune pâle). $E_{b_{0,I}}$: 94-96°; n_D^{20} : 1,5432.

Spectre UV (alcool): λ_{max} : 270 m μ , ϵ : 18200
 λ_{max} : 281 m μ , ϵ : 26900
 λ_{max} : 293 m μ , ϵ : 29000.

La littérature indique: (10), (14)

$E_{0,04}$: 78-79°; $n_D^{21,5}$: 1,5436.

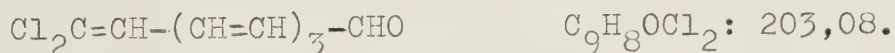
DICHLORO-1,1 TRIETHOXY-7,9,9 NONATRIENE-1,3,5.



On ajoute à 180 g (0,72 mole) de dichloro-1,1 diéthoxy-7 7 heptatriène-1,3,5 10,65 cm³ de la solution de catalyseur préparée ci-dessus. Le milieu réactionnel initialement jaune devient rouge foncé. On ajoute goutte à goutte en 1 h 68 cm³ (0,72 mole) d'éther oxyde d'éthyle et de vinyle, en maintenant entre 30 et 35° la température du milieu réactionnel, lequel vire du rouge foncé au vert foncé. L'addition terminée, on agite encore pendant 15 mn. Après les opérations habituelles on obtient après évaporation de l'éther, un liquide brun.

Poids: 204 g.

Dichloro-1,1 NONATETRAENE-1,3,5,7 AL-9.



204 g de dichloro-1,1 triéthoxy-7,9,9 nonatriène-1,3,5 précédemment obtenu, dissous dans 636 g d'acide acétique à 75% sont placés dans un ballon Vigreux de 1 l et chauffés avec un bain d'huile porté à 125-135°. Le mélange d'éthanol, d'acétate d'éthyle et d'eau est condensé au fur et à mesure de sa formation. Quand la température des vapeurs ne peut être maintenue constante, le résidu est versé dans de l'eau. On décante la couche huileuse, on extrait la phase organique à l'éther

et on sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir évaporé l'éther, on obtient une huile rouge foncé qui se prend en masse à la température du bain acétone-carboglance. On obtient ainsi 107 g de produit solide que l'on partage en 3 lots de poids égal. Chaque lot est chromatographié sur 600 g d'alumine dans l'éther de pétrole (Eb: 35-70°). On obtient après 2 recristallisations dans l'éther de pétrole (Eb: 35-70) 29,6 g d'aldéhyde F: 72° (cristaux brun clair). Le rendement en aldéhyde par rapport au dichloro-1,1 diéthoxy-7,7 heptatriène-1, 3,5 est de 20%.

Spectre UV (alcool): λ_{max} : 351 m μ ; ϵ : 56100.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone: après plusieurs recristallisation dans la diméthylformamide, elle a été obtenue sous forme de cristaux brun foncé F: 234°.

Spectre UV (chloroforme): λ_{max} : 419 m μ , ϵ : 61200.

Semicarbazone: après plusieurs recristallisations dans la pyridine, elle a été obtenue sous forme de cristaux jaunes. F: 222°.

Spectre UV (alcool): λ_{max} : 323 m μ , ϵ : 12400
 λ_{max} : 338 m μ , ϵ : 25700
 λ_{max} : 355 m μ , ϵ : 41300
 λ_{max} : 374 m μ , ϵ : 41300.

La littérature indique: (10), (14)

Aldéhyde: F: 72-73°5 Spectre UV (alcool) λ_{max} : 353m μ , ϵ : 36700

Dinitro-2,4 phénylhydrazone: F: 234°

Semicarbazone: F: 222°.

DICHLORO-1,1 NONATETRAENE-1,3,5,7 OL-9.



A une solution de 1 g (0,0049 mole) de dichloro-1,1 nonatétrène-1,3,5,7 al-9 dissous dans 40 cm³ d'éther anhydre, on ajoute goutte à goutte 80 mg (0,0021 mole) d'hydrure d'alumi-

nium et de lithium mis en suspension dans 50 cm³ d'éther anhydre. L'addition terminée, on agite encore pendant 3 h. Ensuite, on décompose prudemment l'excès d'hydrure avec de l'eau. La solution étherée, débarrassée du précipité d'alumine par centrifugation est séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir évaporé l'éther, on obtient 430 mg (Rdt: 43%) d'un solide jaune clair F: 78° que l'on recristallise dans le mélange éther de pétrole-éthanol (IO-I) (éther de pétrole Eb: 60-80°). On obtient des paillettes blanches F: 83° qui jaunissent rapidement.

Spectre UV (alcool): λ_{Max} : 287 m μ , ϵ : 16700
 λ_{max} : 298 m μ , ϵ : 35300
 λ_{max} : 312 m μ , ϵ : 58400
 λ_{max} : 327 m μ , ϵ : 55900.

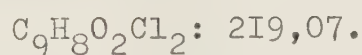
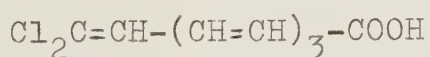
Analyse: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{OCl}_2$ Calc. %: C 52,70 H 4,91
 Tr. 51,80 4,86.

Phényluréthane: après plusieurs recristallisations dans le mélange éther de pétrole-éthanol (éther de pétrole Eb: 60-80°) elle a été obtenue sous forme d'aiguilles jaunes F: 119°.

Spectre UV (alcool): λ_{max} : 275 m μ , ϵ : 23500
 λ_{max} : 286 m μ , ϵ : 31800
 λ_{max} : 298,5 m μ , ϵ : 47300
 λ_{max} : 312,5 m μ , ϵ : 66700
 λ_{max} : 328 m μ , ϵ : 62400.

Analyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NCl}_2$ Calc. %: C 59,27 H 4,66 N 4,32
 Tr. 59,06 4,57 4,54.

DICHLORO-I, I NONATETRAENE-I, 3, 5, 7 OIQUE-9.



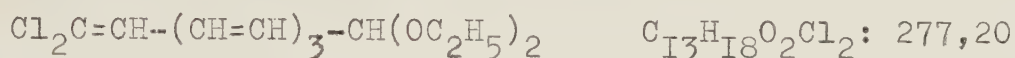
On opère comme précédemment avec 1 g (0,00493 mole) de dichloro-I, I nonatétraène-I, 3, 5, 7 al-9, 2,095 g (0,0123 mole) de nitrate d'argent et 0,69 g (0,0172 mole) de soude. On recueille 340 mg (Rdt: 31%) d'un solide jaune F: 180°. Après

plusieurs recristallisations dans le benzène, on obtient des cristaux jaunes F: 182°.

Spectre UV (alcool) : $\lambda_{\max}$: 311 m μ , ϵ : 50900
 $\lambda_{\max}$: 325 m μ , ϵ : 78100
 $\lambda_{\max}$: 342 m μ , ϵ : 73000.

Analyse: $C_9H_8O_2Cl_2$ Calc. %: C 49,34 H 3,68
 Tr. 49,05 3,94

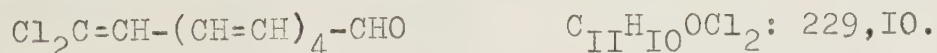
DICHLORO-I,I DIETHOXY-9,9 NONATETRAENE-I,3,5,7.



A 4 g (0,02 mole) de dichloro-I,I nonatétraène-I,3,5,7 al-9 dissous dans 22 cm³ d'éthanol anhydre, on ajoute 6 g (0,04 mole) d'orthoformiate d'éthyle. Ensuite, on ajoute goutte à goutte 342 mg d'acide orthophosphorique (d:I,7I) dissous dans 2 cm³ d'éthanol anhydre. On agite le milieu réactionnel pendant 48 heures à la température ordinaire; ensuite, on le rend alcalin en versant 600 mg de potasse anhydre dissous dans 10 cm³ d'éthanol anhydre. On lave avec une solution de bicarbonate de sodium saturée et glacée et extrait à l'éther. La phase étherée est lavée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium et séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir évaporé l'éther, on obtient une huile brune que l'on filtre sur 100 g d'alumine dans l'éther de pétrole (Eb: 35-70°). On obtient 4,18 g (Rdt: 76%) d'un liquide jaune-rouge qui ne présente plus la bande d'absorption à 419 m μ de l'aldéhyde C₉.

Spectre UV (alcool) $\lambda_{\max}$: 286 m μ , ϵ : 21400
 $\lambda_{\max}$: 298 m μ , ϵ : 39600
 $\lambda_{\max}$: 312 m μ , ϵ : 61500
 $\lambda_{\max}$: 329 m μ , ϵ : 59100.

DICHLORO-I,I UNDECAPENTAENE-I,3,5,7,9 AL-II.



On ajoute à 4 g (0,0144 mole) de dichloro-1,1 diéthoxy-9,9 nonatétraène-1,3,5,7 brut 0,3 cm³ de la solution de catalyseur préparée ci-dessus. Le milieu réactionnel initialement rouge devient brun foncé. On ajoute microgoutte à microgoutte en 20 mn 1,45 cm³ (0,0144 mole) d'éther oxyde d'éthyle et de vinyle, en maintenant la température du milieu réactionnel entre 30 et 35°, lequel vire du brun foncé au vert foncé. L'addition terminée, on agite encore pendant 10 mn; ensuite, on ajoute 1,5 cm³ de soude 2N. Le milieu réactionnel vire du vert foncé au rouge foncé. On filtre sur Büchner pour éliminer les sels de zinc, on extrait à l'éther et on sèche sur carbonate de potassium anhydre. Après avoir évaporé l'éther, on obtient une huile rouge à laquelle on ajoute 3,5 g d'acide acétique à 75%. On chauffe à reflux le mélange pendant 30 mn sous atmosphère d'azote et en présence d'hydroquinone. Ensuite on verse dans 20 cm³ d'eau, le mélange refroidi à la température ordinaire et on extrait à l'éther. La solution étherée est lavée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. On sèche sur sulfate de sodium anhydre en présence d'hydroquinone. Après avoir évaporé l'éther, on obtient un résidu noirâtre que l'on dissout dans l'éther de pétrole (Eb: 35-70°). On filtre sur 100 g d'alumine dans l'éther de pétrole (Eb: 35-70°). On obtient 515 mg d'aldéhyde sous forme de cristaux brun foncé F: 115-116°.

Spectre UV: (alcool) $\lambda_{\max}$: 381 m μ , ϵ : 66500.

Analyse:	C ₁₁ H ₁₀ OC1 ₂	Calc. %:	C 57,66	H 4,40
		Tr.	57,80	4,57

Dinitro-2,4 phénylhydrazone: après filtration sur alumine dans le toluène, on obtient des cristaux brun foncé qui fondent avec décomposition vers 220° et qui présentent un maximum d'absorption à 426 m μ .

Semicarbazone: après plusieurs recristallisations dans la pyridine, on obtient des cristaux jaunes qui fondent avec dé-

composition vers 225°. Maximums d'absorption à 343, 359, 378 et 400 mμ.

DICHLORO-I,I UNDECAPENTAENE-I,3,5,7,9 OL-II.

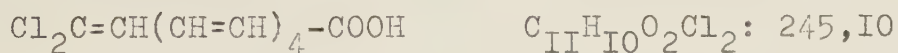


On opère comme précédemment avec 300 mg (0,0013 mole) de dichloro-I,I undécapentaène-I,3,5,7,9 al-II, 25 mg (0,00066 mole) d'hydrure d'aluminium et de lithium et 80 ml d'éther anhydre. On obtient 60 mg (Rdt: 20%) d'un solide de couleur jaune-oeuf que l'on recristallise dans le mélange éther de pétrole-éthanol (10-1) (éther de pétrole Eb: 60-80°). F: 105°.

Spectre UV (alcool):

λ_{max} : 309 mμ,	ϵ : 20200
λ_{max} : 323 mμ,	ϵ : 42800
λ_{max} : 339 mμ,	ϵ : 71100
λ_{max} : 358 mμ,	ϵ : 71900.

DICHLORO-I,I UNDECAPENTAENE-I,3,5,7,9 OIQUE-II.



On opère comme précédemment avec 250 mg (0,0011 mole) de dichloro-I,I undécapentaène-I,3,5,7,9 al-II, 462 mg (0,0027 mole) de nitrate d'argent et 160 mg (0,004 mole) de soude. On obtient 80 mg (Rdt: 30%) d'un solide jaune F: 205-206° (avec décomposition). Après plusieurs recristallisations dans le benzène, on obtient des cristaux jaunes F: 207-208° (avec décomposition).

Spectre UV (alcool):

λ_{max} : 321 mμ,	ϵ : 25600
λ_{max} : 334 mμ,	ϵ : 54600
λ_{max} : 351 mμ,	ϵ : 86300
λ_{max} : 370 mμ,	ϵ : 88000.

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2$ Calc. %: C 53,89 H 4,11
Tr. 53,73 4,10.

- B -

DIETHOXY-I,I PROPANE. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(OC}_2\text{H}_5)_2$ $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$: 132,20.

A 2,8 l d'éthanol anhydre contenant 16,8 g de chlorure d'ammonium, on ajoute goutte à goutte en 2 h 800 g d'aldéhyde propionique séché sur sulfate de calcium et distillé. Pendant l'addition, on refroidit le milieu réactionnel à l'aide d'un bain de glace. On laisse le milieu réactionnel au repos pendant une semaine. On ajoute du carbonate de potassium anhydre on agite pendant 1 h. On filtre et on distille avec une colonne Towers (colonne à 7 plateaux). On obtient 623 g (Rdt: 40%) d'acétal. Eb: 123-124°; n_D^{20} : 1,3920.

La littérature indique: (77) Eb: 123-124°; n_D^{19} : 1,3924.

ETHOXY-I, PROPENE-I. $\text{CH}_3\text{-CH=CH-OC}_2\text{H}_5$ $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$: 86,13.

L'éthoxy-I propène-I est préparé selon la méthode de B.M. Mikhailov et de L.S.Povarov (38) et celle de L.A.Yanovskaya S.S.Yufit et V.F.Kucherov (39).

A 375 g de diéthoxy-I,I propane, on ajoute 313 mg d'acide para-toluènesulfonique et 10,5 cm³ de quinoléine. On distille le mélange avec une colonne Towers (colonne à 7 plateaux) de telle manière que les vapeurs que l'on condense au sommet de la colonne passent entre 60 et 80°. Le distillat est lavé en plusieurs fois avec 400 cm³ d'une solution de carbonate de sodium à 2%. On sèche sur carbonate de potassium anhydre. Par distillation, on obtient 300 g (Rdt: 74%) d'éther oxyde d'éthyle et de propényle. Eb: 69-70°; n_D^{20} : 1,3985.

La littérature indique (78): Eb: 69°; n_D^{20} : 1,3988.

DICHLORO-I,I METHYL-4 TRIETHOXY-3,5,5 PENTENE-I.

$\text{Cl}_2\text{C=CH-CH(OC}_2\text{H}_5)\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(OC}_2\text{H}_5)_2$ $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Cl}_2$: 285,21

On ajoute à 50 g (0,25 mole) de dichloro-I,I diéthoxy-3,

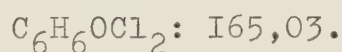
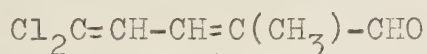
3 propène-I 5 cm³ de la solution de catalyseur préparée ci-dessus (Cf. la préparation du dichloro-I,I triéthoxy-3,5,5 pentène-I). Le milieu réactionnel devient jaune. On ajoute goutte à goutte 21,5 g (0,25 mole) d'éther oxyde d'éthyle et de propényle, en maintenant entre 30 et 35° la température du milieu réactionnel, lequel vire du jaune au rouge. L'addition terminée, on agite encore pendant 30 mn; ensuite, on ajoute 50 cm³ d'éther et 50 cm³ de soude 2N. On décante, on extrait la phase organique à l'éther et on sèche sur carbonate de potassium anhydre. Après avoir évaporé les solvants, on obtient par distillation sur hydroquinone et sous atmosphère d'azote:

a) 14 g. d'acétal n'ayant pas réagi.

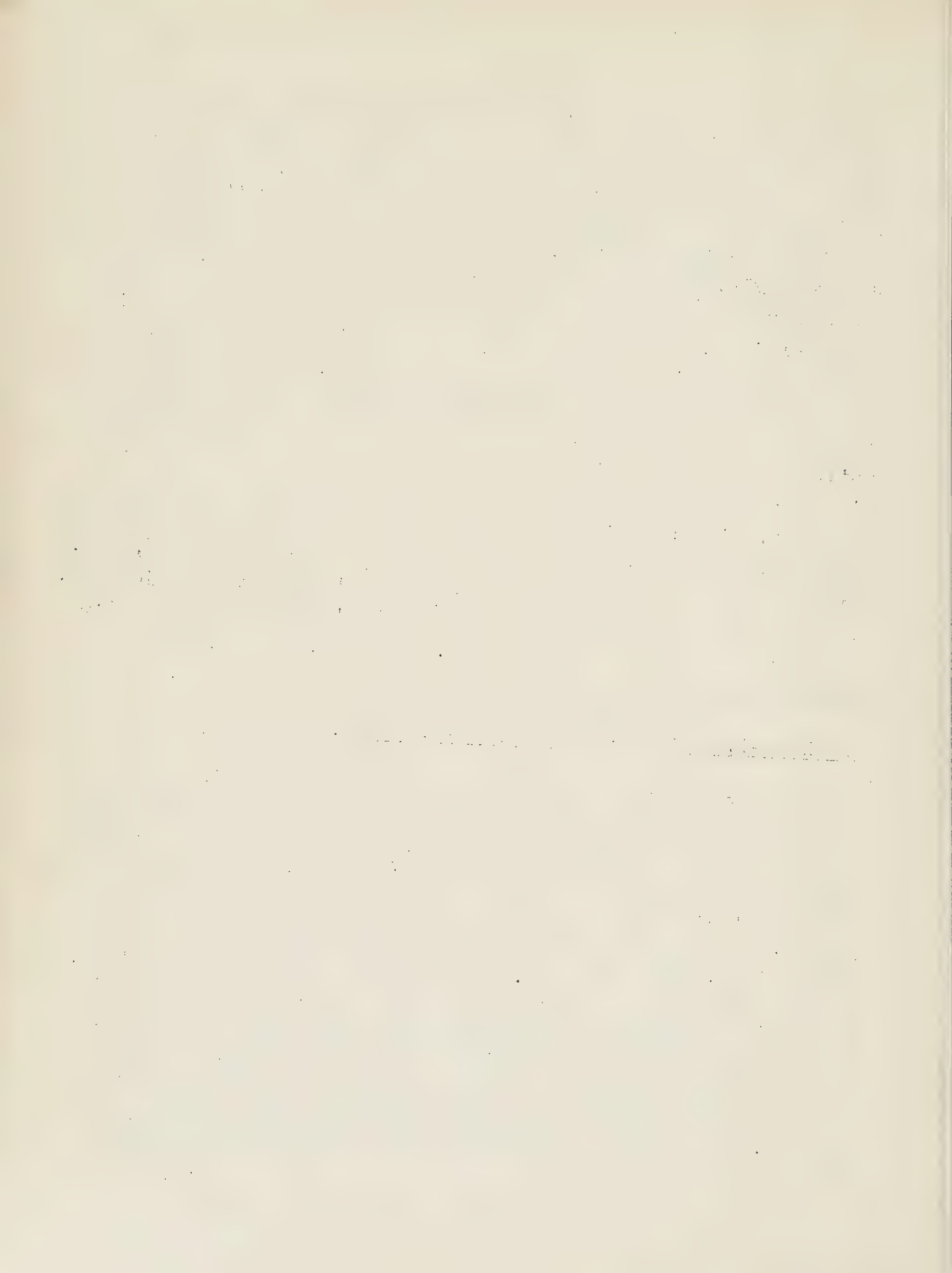
b) 41 g. d'acétal-éther attendu Eb_{0,6}: 92-93°; n_D²²: 1,4502. Rendement en acétal-éther par rapport à l'acétal mis en jeu: 58%. Rendement en acétal-éther par rapport à l'acétal ayant réagi: 80%

Analyse: C₁₂H₂₂O₃Cl₂ Calc. %: C 50,53 H 7,77
Tr. 50,67 7,82.

DICHLORO-I,I METHYL-4 PENTADIENE-I,3 AL-5.



16 g (0,056 mole) de dichloro-I,I méthyl-4 triéthoxy-3,5,5 pentène-I sont dissous dans 40 cm³ d'acide acétique à 75 % et 0,1 cm³ d'acide sulfurique concentré. On ajoute quelques cristaux d'hydroquinone et on fait barbotter un courant d'azote dans le milieu réactionnel. On chauffe pendant 1 h 1/2 à 120°. Ensuite, on verse dans l'eau, le mélange refroidi à la température ordinaire et on extrait la phase organique à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, puis avec une solution de carbonate de sodium à 10%. On sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir évaporé les solvants, on obtient 10,4 g de solide brun. Après une recristallisation dans l'éther de pétrole (Eb: 35-55°), on obtient 9,2 g (Rdt: 76%) d'aldéhyde



attendu. F: 61-62°. Après plusieurs recristallisations dans l'éther de pétrole (Eb.: 35-55°), on obtient des cristaux jaune pâle F: 62-63°.

Spectre UV: (alcool) $\lambda_{\max}$: 287 m μ , ϵ : 29700.

Analyse: $C_6H_6OCl_2$ Calc. %: C 43,67 H 3,66
Tr. 43,94 3,57

Dinitro-2,4 phénylhydrazone: elle a été obtenue, après filtration sur alumine dans le benzène, puis plusieurs recristallisations dans le benzène sous forme de fines aiguilles cotonneuses rouges. F: 220-221°.

Spectre UV (chloroforme): $\lambda_{\max}$: 390 m μ , ϵ : 43400.

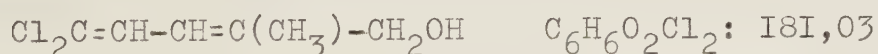
Analyse: $C_{12}H_{10}O_4N_4Cl_2$ Calc. %: C 41,76 N 16,23
Tr. 41,67 16,40.

Semicarbazone: après plusieurs recristallisations dans le méthanol, elle a été obtenue sous forme de paillettes blanc jaunâtre. F: 195° (décomposition)

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 310 m μ , ϵ : 51400
inflexion: 320 m μ , ϵ : 46200.

Analyse: $C_7H_9ON_3Cl_2$ Calc. %: C 37,86 H 4,08 N 18,92
Tr. 37,98 4,16 18,61.

DICHLORO-1,1 METHYL-4 PENTADIENE-1,3 OL-5.



On opère comme précédemment avec 1,26 g (0,033 mole) d'hydrure d'aluminium et de lithium, 6 g (0,035 mole) de dichloro-1,1 méthyl-4 pentadiène-1,3 al-5 et 120 cm³ d'éther anhydre. On distille 3 g (Rdt: 50 %) d'alcool attendu. Eb_{0,8}: 96° F: 45°5-46°5.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 247,5 m μ , ϵ : 25700
 $\lambda_{\max}$: 253,8 m μ , ϵ : 28900
 $\lambda_{\max}$: 261,5 m μ , ϵ : 22200.

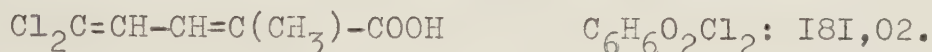
Analyse: $C_6H_6O_2Cl_2$ Calc. %: C 43,14 H 4,83
Tr. 43,37 5,12.

Phényluréthane: après plusieurs recristallisations dans l'éther de pétrole (Eb: 60-80°), elle a été obtenue sous forme de cristaux blancs. F: 119°5-120°5.

Spectre UV (alcool): inflexion: 237,5 mμ, ε: 29200
 $\lambda_{\max}$: 246 mμ, ε: 31700
 $\lambda_{\max}$: 254,3 mμ, ε: 33200
 inflexion: 262 mμ, ε: 25200

Analyse: $C_{13}H_{13}O_2NCl_2$ Calc. %: C 54,56 H 4,58 N 4,90
 Tr. 54,73 4,50 4,95.

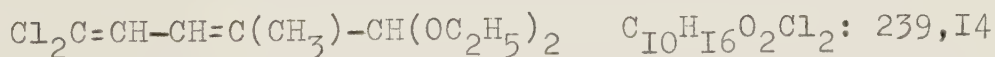
DICHLORO-1,1 METHYL-4 PENTADIENE-1,3 OIQUE-5.



On opère comme précédemment avec 1 g (0,006 mole) de dichloro-1,1 méthyl-4 pentadiène-1,3 al-5, 2,57 g (0,015 mole) de nitrate d'argent 0,85 g (0,021 mole) de soude. On obtient 940 mg (85%) d'acide F: 122-123°. Après plusieurs recristallisations dans l'éther de pétrole (Eb: 60-80°), on obtient des cristaux jaunes F: 123-124°.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 274 mμ, ε: 26900.
 Analyse: $C_6H_6O_2Cl_2$ Calc. %: C 39,81 H 3,34
 Tr. 39,65 3,46

DICHLORO-1,1 DIETHOXY-5,5 METHYL-4 PENTADIENE-1,3.



A 53 g (0,32 mole) de dichloro-1,1 méthyl-4 pentadiène-1,3 al-5 dissous dans 140 cm³ d'éthanol anhydre, on ajoute 94 g (0,64 mole) d'orthoformiate d'éthyle. Ensuite, on ajoute goutte à goutte 2,1 cm³ d'acide orthophosphorique (d:1,71) dissous dans 20 cm³ d'éthanol anhydre. On agite le milieu réactionnel pendant 18 h à la température ordinaire. On ajoute du carbonate de potassium pour neutraliser le milieu, on filtre et on distille 65g(Rdt: 84%) d'acétal attendu. Eb_{0,5}: 82-83°;

n_D^{22} : 1,4948

Spectre UV (alcool): inflexion: 245,5 mμ, ε: 22900

$\lambda_{\max}$: 253,2 mμ, ε: 27200

inflexion: 260,5 mμ, ε: 20400

Analyse: $C_{10}H_{16}O_2Cl_2$ Calc. %: C 50,22 H 6,74
Tr. 50,45 6,89

DICHLORO-I,I METHYL-4 TRIETHOXY-5,7,7 HEPTADIENE-I,3.

$Cl_2C=CH-CH=C(CH_3)-CH(OC_2H_5)-CH_2-CH(OC_2H_5)_2$ $C_{14}H_{24}O_3Cl_2$: 311,25

On opère comme pour le dichloro-I,I méthyl-4 triéthoxy-3, 5,5 pentène-I, avec 66 g (0,276 mole) de dichloro-I,I méthyl-4 diéthoxy-5,5 pentadiène-I,3 6,6 cm³ de la solution de catalyseur et 19,9 g (0,276 mole) d'éther oxyde d'éthyle et de vinyle. On obtient par distillation 72,5 g (Rdt: 85%) d'acétal-éther (liquide jaune-pâle) $E_b_{0,08}$: 90-91°; $n_D^{15,5}$: 1,4885.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 249 mμ, ε: 22000

$\lambda_{\max}$: 255,2 mμ, ε: 25200

$\lambda_{\max}$: 263,8 mμ, ε: 19100.

Analyse: $C_{14}H_{24}O_3Cl_2$ Calc. %: C 54,02 H 7,77
Tr. 53,84 7,89.

DICHLORO-I,I METHYL-4 HEPTATRIENE-I,3,5 AL-7.

$Cl_2C=CH-CH=C(CH_3)-CH=CH-CHO$ $C_8H_8OCl_2$: 191,06.

On opère comme pour le dichloro-I,I méthyl-4 pentadiène-I,3 al-5, avec 72,5 g de dichloro-I,I méthyl-4 triéthoxy-5,7,7 heptadiène-I,3, 140 g d'acide acétique à 75% et 1 cm³ d'acide sulfurique concentré. On obtient un solide brun que l'on recristallise dans l'éther de pétrole (E_b : 35-55°). On obtient des cristaux jaunes 30 g (Rdt: 67%) F: 60-62°. Après plusieurs recristallisations dans l'éther de pétrole (E_b : 35-55°), on obtient des cristaux jaunes F: 61-62°.

Spectre UV (alcool) $\lambda_{\max}$: 317-325 mμ, ε: 41600

Analyse: $C_8H_8OCl_2$ Calc. %: C 50,29 H 4,22
Tr. 50,10 4,02

Dinitro-2,4 phénylhydrazone: elle a été obtenue, après filtration sur silice dans le chloroforme, puis plusieurs recristallisations dans le toluène, sous forme de cristaux rouges.
F: 234°.

Spectre UV (chloroforme) λ_{max} : 329 m μ , ϵ : 19900
 λ_{max} : 400 m μ , ϵ : 47300.

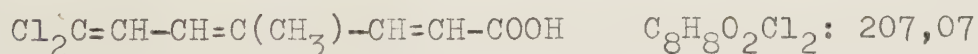
Analyse: $C_{14}H_{12}O_4N_4Cl_2$ Calc. %: C 45,30 H 3,26 N 15,09
Tr. 45,49 3,19 15,10.

Semicarbazone: après plusieurs recristallisations dans le méthanol, elle a été obtenue sous forme de cristaux jaunes
F: 209° (décomposition)

Spectre UV (alcool): inflexion: 319 m μ , ϵ : 43200
 λ_{max} : 333 m μ , ϵ : 62000
 λ_{max} : 349 m μ , ϵ : 55900

Analyse: $C_9H_{11}ON_3Cl_2$ Calc. %: C 43,56 H 4,46 N 16,94
Tr. 43,36 4,51 16,88

DICHLORO-I,I METHYL-4 HEPTATRIENE-I,3,5 OIQUE-7.

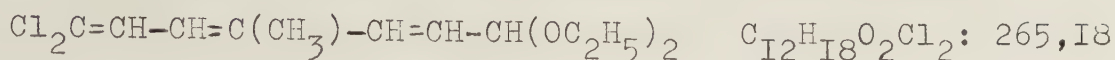


On opère comme précédemment avec 1 g (0,0052 mole) de dichloro-I,I méthyl-4 heptatriène-I,3,5 al-5, 2,4 g (0,014 mole) de nitrate d'argent et 0,82 g (0,02 mole) de soude. On obtient 500 mg (Rdt: 46%) d'acide F: 167-169°. Après plusieurs recristallisations dans le benzène, on obtient des cristaux jaunes
F: 167-168°

Spectre UV (alcool): inflexion: 290,5 m μ , ϵ : 29200
 λ_{max} : 306 m μ , ϵ : 41300
inflexion: 317,5 m μ , ϵ : 35900.

Analyse: $C_8H_8O_2Cl_2$ Calc. %: C 46,40 H 3,89
Tr 46,20 3,79.



DICHLORO-I,I DIETHOXY-7,7 METHYL-4 HEPTATRIENE-I,3,5.

A 30 g (0,157 mole) de dichloro-I,I méthyl-4 heptatriène-I, 3,5 al-7 dissous dans 180 cm³ d'éthanol anhydre, on ajoute 50 g (0,34 mole) d'orthoformiate d'éthyle. Ensuite, on ajoute goutte à goutte 1,3 cm³ d'acide orthophosphorique (d: 1,71) dissous dans 20 cm³ d'éthanol anhydre. On agite le milieu réactionnel pendant 15 h à la température ordinaire. On ajoute un très grand excès de carbonate de potassium anhydre pour neutraliser le milieu réactionnel, on filtre et on distille 33 g (Rdt: 79%) d'acétal cherché. $\text{Eb}_{0,03}$: 87-88°; n_D^{19} : 1,4998
Spectre UV (alcool): inflexion: 265 mμ, ε: 14100

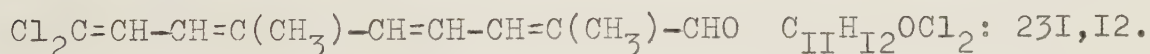
λ_{max} : 276,5 mμ, ε: 25300

λ_{max} : 287 mμ, ε: 32800

λ_{max} : 300 mμ, ε: 31900

inflexion : 320 mμ, ε: 12200.

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Cl}_2$ Calc. %: C 54,35 H 6,84
Tr. 54,53 6,68

DICHLORO-I,I DIMETHYL-4,8 NONATETRAENE-I,3,5,7 AL-9.

On ajoute à 8 g (0,03 mole) de dichloro-I,I diéthoxy-7,7 méthyl-4 heptatriène-I,3,5 0,8 cm³ de la solution de catalyseur préparée ci-dessus. Le milieu réactionnel devient vert. On ajoute goutte à goutte 2,58 g (0,03 mole) d'éther oxyde d'éthyle et de propényle, en maintenant la température du milieu réactionnel entre 30 et 35°. L'addition terminée, on agite encore pendant 1/2 h, ensuite on ajoute un égal volume d'éther et de la soude 2N. On filtre sur Büchner pour éliminer les sels de zinc, on extrait à l'éther et on sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation des solvants, on obtient 10 g d'huile jaune que l'on dissout dans un mélange de 15 g d'acide

acétique à 75% et 0,1 cm³ d'acide sulfurique concentré. On ajoute quelques cristaux d'hydroquinone et on fait barbotter un courant d'azote dans le milieu réactionnel. On chauffe pendant 1 h à 90°. Ensuite, on verse dans l'eau, le mélange refroidi à la température ordinaire et on extrait la phase organique à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau puis avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. On sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir évaporé les solvants, on obtient un solide brun que l'on recristallise dans l'éther de pétrole (Eb: 35-55°). On obtient des cristaux bruns 4,5 g (Rdt: 65%) F: 79-80°. Après plusieurs recristallisations dans l'éther de pétrole (Eb: 35-55), on obtient des cristaux jaune foncé F: 81-82°.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 349 m μ , ϵ : 50000

$\lambda_{\max}$: 362 m μ , ϵ : 50000.

Analyse: $C_{11}H_{12}OCl_2$ Calc. %: C 57,16 H 5,23
Tr. 57,08 5,37

Dinitro-2,4 phénylhydrazone: elle a été obtenue, après filtration sur silice dans le chloroforme, puis plusieurs recristallisations dans le toluène, sous forme de cristaux rouge foncé. F: 239° (décomposition)

Spectre UV (chloroforme) $\lambda_{\max}$: 420 m μ , ϵ : 50000.

Semicarbazone: après plusieurs recristallisations dans le méthanol, elle a été obtenue sous forme de cristaux jaunes. F: 212° (décomposition)

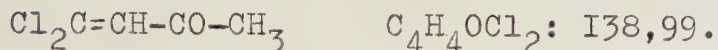
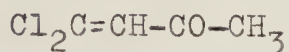
Spectre UV (alcool): inflexion: 328 m μ , ϵ : 18500

$\lambda_{\max}$: 343 m μ , ϵ : 37000

$\lambda_{\max}$: 360 m μ , ϵ : 55800

$\lambda_{\max}$: 380 m μ , ϵ : 54400

- C -

DICHLORO-I,I BUTENE-I ONE-3.

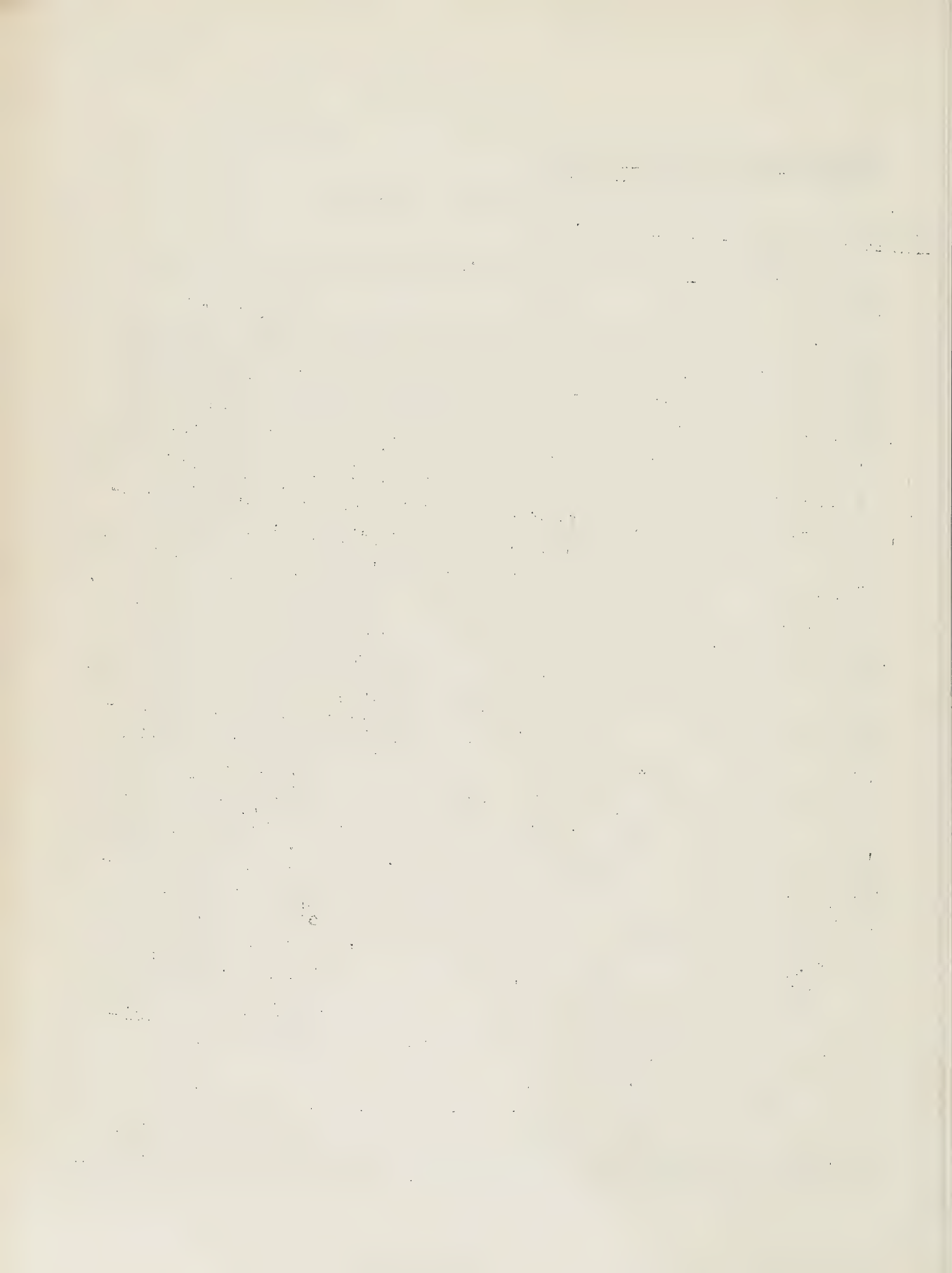
Le dichloro-I,I butène-I one-3 est préparé selon la méthode de Julia (I).

On ajoute lentement 200 g de chlorure d'aluminium finement pulvérisé à 200 g (2,55 mole) de chlorure d'acétylène refroidi dans un mélange réfrigérant et bien agité. Quand l'addition est terminée, on remplace le mélange réfrigérant par un bain d'eau à la température ordinaire, on fait tomber goutte à goutte 120 g (1,23 mole) de chlorure de vinylidène. L'addition se fait en 4 h. Le mélange devient tout d'abord homogène et assez fluide, puis ensuite très visqueux vers la fin de la réaction. Après avoir agité pendant 1 h de plus, on fait tomber peu à peu le contenu du ballon sur de la glace pilée (2 kg) en agitant bien. Une huile lourde se sépare, on la dissout dans le tétrachlorure de carbone et extrait la solution aqueuse 6 fois avec le même solvant. Les solutions organiques réunies sont lavées 2 fois à l'eau. On ajoute un égal volume d'eau chaude et on entraîne le mélange à la vapeur. Le tétrachlorure de carbone, puis la cétone distillent. On sépare la couche organique dans le distillat et extrait la couche aqueuse 2 fois au tétrachlorure de carbone. On sèche sur sulfate de sodium anhydre à 0° en présence d'hydroquinone. On évapore le solvant au-dessous de 30° à travers une colonne Vigreux de 30 cm. On enlève ensuite la colonne et distille rapidement la cétone sous atmosphère d'azote et en présence d'hydroquinone. On rectifie aussitôt dans les mêmes conditions et on obtient 130 g (Rdt:76%) de méthyldichlorovinylcétone.

Eb₂₂: 65-67°; n_D²⁰: 1,4952.

Spectre UV (alcool): λ_{max}: 239-242 mμ, ε: 12100.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone: elle a été obtenue après filtration sur alumine dans le benzène, puis plusieurs recristal-



lisations dans le benzène sous forme de cristaux rouge orangé
F: 195°.

Spectre UV (chloroforme) $\lambda_{\max}$: 374 m μ , ϵ : 31000

La littérature indique: (I)

Méthyldichlorovinylcétone: Eb₁₅: 58°; n_D^{20} : 1,4940.

Spectre UV (alcool) $\lambda_{\max}$: 239-242 m μ
 ϵ : 12000.

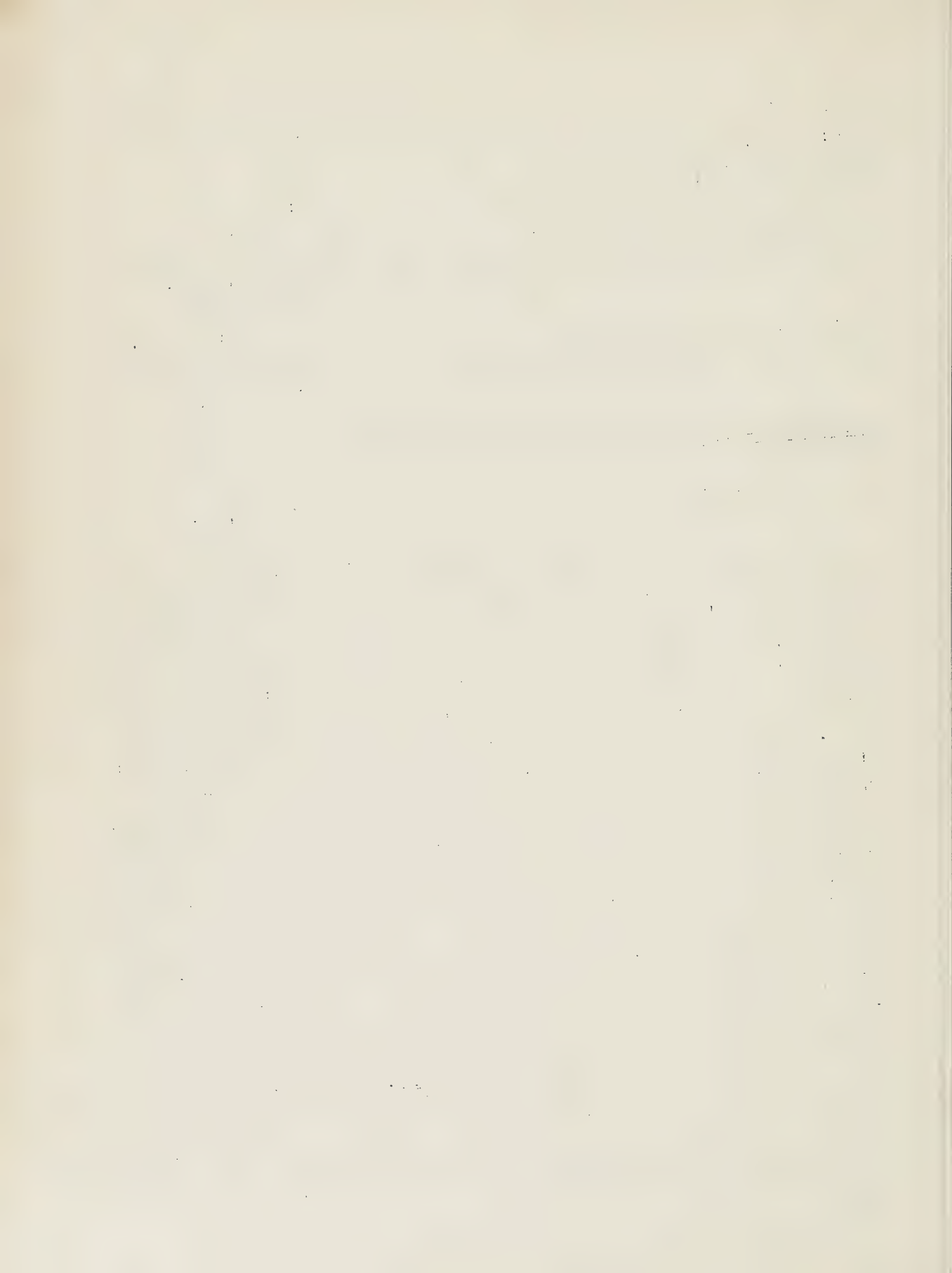
Dinitro-2,4 phénylhydrazone: F: 195°

Spectre UV (chloroforme) $\lambda_{\max}$: 374 m μ , ϵ : 30000

DICHLORO-1,1 METHYL-3 PENTENE-1 YNE-4 OL-3.



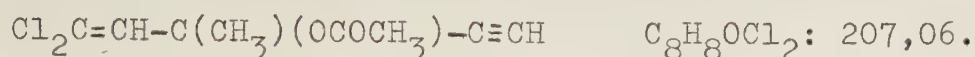
On prépare une solution de bromure d'éthyl-magnésium à partir de 42 g (1,73 mole) de magnésium et de 189 g (1,73 mole) de bromure d'éthyle dissous dans 700 cm³ de tétrahydrofurane anhydre. Cette solution encore chaude est versée, sous atmosphère d'azote, dans une ampoule à brome munie d'un fil chauffant pour éviter que le bromure d'éthyl-magnésium ne cristallise. Cette ampoule est fixée à un ballon à 5 tubulures muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant, d'un thermomètre d'une arrivée de gaz et contenant 1250 cm³ de THF anhydre. On sature les 1250 cm³ de THF par un courant d'acétylène exempt d'acétone par passage dans un piège à carboglace, puis dans de l'acide sulfurique. Tout en maintenant le courant d'acétylène, on ajoute par petites portions de 2 à 3 cm³ en l'espace de 5 h le bromure d'éthyl-magnésium dissous dans le THF. Ensuite, on remplace le courant d'acétylène par un barbotage d'azote et on ajoute goutte à goutte en 1 h 1/2, 120 g (0,85 mole) de dichloro-1,1 butène-1 one-3 dissous dans 120 cm³ de THF en maintenant la température du milieu réactionnel entre 20 et 25°. On agite pendant une nuit à la température ordinaire, on hydrolyse avec une solution saturée de chlorure d'ammonium. On sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir



éaporé les solvants, on distille en présence d'hydroquinone et sous atmosphère d'azote 100 g (Rdt: 70%) de dichloro-I,I méthyl-3 pentène-I yne-4 ol-3 (liquide incolore, se colorant rapidement en jaune). Eb_{24} : 85-86°; $n_D^{22,5}$: 1,4968.

Analyse: $C_6H_6OCl_2$ Calc. %: C 43,67 H 3,66
Tr. 43,95 3,71.

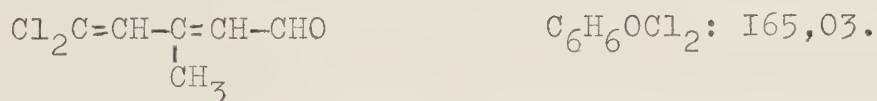
DICHLORO-I,I METHYL-3 ACETOXY-3 PENTENE-I YNE-4.



A 40 g (0,24 mole) de dichloro-I,I méthyl-3 pentène-I yne-4 ol-3 mis sous atmosphère d'azote, on ajoute goutte à goutte un mélange de 30 g (0,29 mole) d'anhydride acétique et de 4 gouttes d'acide orthophosphorique à 85%. On laisse l'agitation pendant une nuit à la température ordinaire. Le milieu réactionnel est lavé 2 fois avec 18 cm³ d'eau glacée et les eaux de lavage sont extraites à l'éther. La solution éthérée est lavée avec du carbonate de sodium à 10% et on sèche sur carbonate de potassium anhydre. Après avoir évaporé les solvants, on distille 30 g (Rdt: 60%) de dichloro-I,I méthyl-3 acétoxy-3 pentène-I yne-4. Eb_{24} : 103-104°; n_D^{19} : 1,4829

Analyse: $C_8H_8OCl_2$ Calc. %: C 46,40 H 3,89
Tr. 46,30 4,11

ESSAI D'OBTENTION DU DICHLORO-I,I METHYL-3 PENTADIENE-I,3 AL-5



a) à partir du dichloro-I,I méthyl-3 pentène-I yne-4 ol-3.

3 g de dichloro-I,I méthyl-3 pentène-I yne-4 ol-3 sont dissous dans 60 cm³ d'acide acétique pur, 3 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 2 cm³ d'eau. Le mélange est porté à reflux pendant 2 h 1/2 sous atmosphère d'azote et en présence d'hydroquinone. Après refroidissement, on jette le milieu réactionnel

dans l'eau. On extrait la phase organique à l'éther. La phase étherée est lavée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. On sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation des solvants, on obtient une huile brun foncé qui ne donne pas de précipité avec le réactif de dinitro-2,4 phénylhydrazine et dont le spectre IR montre l'absence d'une bande aldéhyde conjugué et la présence d'une bande OH.

b) à partir du dichloro-1,1 méthyl-3 acétoxy-3 pentène-1 yne-4.

13,7 g de dichloro-1,1 méthyl-3 acétoxy-3 pentène-1 yne-4 sont dissous dans 35 cm³ d'acide acétique à 75% et 0,49 g de soude. On chauffe le milieu réactionnel à 90°, on introduit 60 mg de carbonate d'argent et on maintient 90° pendant 1 h 1/2. Après refroidissement du milieu réactionnel, on y ajoute un égal volume d'eau; on extrait la phase organique à l'éther de pétrole. On sèche sur carbonate de potassium anhydre. On évapore les solvants. L'huile obtenue est jetée dans 60 cm³ d'eau et 9,1 g de soude. On chauffe le mélange à 90-100° pendant 1 h. Après refroidissement, on jette le milieu réactionnel dans l'eau et on extrait la phase organique à l'éther. On sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation des solvants, on obtient une gomme brun-noire qui en lumière ultraviolette n'absorbe pas vers 280 mμ.

DICHLORO-1,1 METHYL-3 PENTADIENE-1,4 OL-3.



Le dichloro-1,1 méthyl-3 pentadiène-1,4 ol-3 est préparé selon la méthode de Surzur (II)

On prépare une solution de bromure de vinyl-magnésium dans le tétrahydrofurane anhydre d'après Normant (76) à partir de 48 g (0,45 mole) de bromure de vinyle dissous dans son poids de tétrahydrofurane et 7,8 g (0,32 mole) de magnésium. Dans

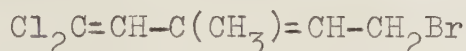
la solution homogène, on ajoute lentement à 0°, une solution de 32 g (0,23 mole) de méthyl β-β-dichlorovinylcétone dans 80 cm³ de tétrahydrofurane pendant 4 heures avec agitation. Le milieu réactionnel devient brun et il se forme un précipité blanc. On agite encore 1/2 h à 0° et on laisse au repos à température ambiante pendant la nuit. On hydrolyse en jetant le milieu réactionnel sur un mélange de chlorure d'ammonium et de glace pilée. On extrait à l'éther et sèche sur sulfate de sodium anhydre. On distille sous atmosphère d'azote et en présence d'hydroquinone et on recueille 28 g (Rdt: 75%) d'alcool.

Eb₂₀: 86-88°; n_D²⁰: 1,4980.

La littérature indique (II):

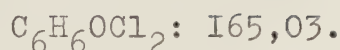
Eb₁₃: 77-78°; n_D²¹: 1,4982.

DICHLORO-1,1 BROMO-5 METHYL-3 PENTADIENE-1,3.



On dissout 22 g (0,13 mole) de dichloro-1,1 méthyl-3 pentadiène-1,4 ol-3 dans 75 cm³ d'éther anhydre et 0,8 cm³ de pyridine. On refroidit le mélange à -5°, -4° et on y ajoute goutte à goutte 4,5 cm³ de tribromure de phosphore dissous dans 20 cm³ d'éther anhydre. On agite le milieu réactionnel pendant 2 h en l'abandonnant à la température ordinaire. Ensuite, on le jette sur de la glace pilée, on extrait la phase organique à l'éther, on lave la phase étherée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. On sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après évaporation des solvants, ^{on obtient} 26,5 g de bromure (liquide jaune très lacrymogène)

DICHLORO-1,1 METHYL-3 PENTADIENE-1,3 AL-5.

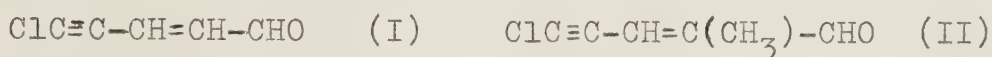


On agite un mélange de 480 mg de soude $0,5\text{ cm}^3$ d'eau $2,5\text{ cm}^3$ de méthanol dans un bain de glace. On ajoute $1,2\text{ cm}^3$ de nitro-2 propane. On agite pendant 1 h dans le bain de glace. Pendant ce temps, on refroidit 2,3 g de bromure dans 2 cm^3 de méthanol. On ajoute goutte à goutte le bromure dans le sel de nitropropane et quelques cristaux d'hydroquinone. On agite le mélange pendant 4 heures en l'abandonnant à la température ordinaire. Ensuite, on le jette sur de la glace pilée, on extrait la phase organique à l'éther de pétrole (Eb: $35-70^\circ$). On lave la phase étherée 3 fois avec de la soude 2N, 1 fois avec de l'acide sulfurique N/2. On sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir évaporé les solvants, on obtient un liquide rouge. Le rendement calculé à partir de la semicarbazone est de 15%. Le produit contient encore du bromure de départ.

Spectre UV (alcool) $\lambda_{\max}$: 248 m μ (absorption du bromure)
 $\lambda_{\max}$: 284 m μ (---- de l'aldéhyde)

C H A P I T R E I I

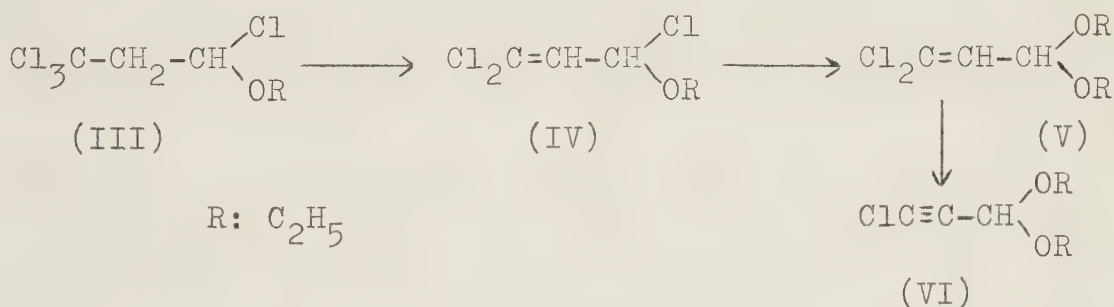
Il était intéressant pour nous de préparer les aldéhydes (I) et (II).



A- PREPARATION DE L'ALDEHYDE $\text{ClC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$.

Nous avons essayé d'appliquer la même suite de réactions que celle employée dans la série dichlorovinyle (chapitre précédent).

Nous sommes partis de l'acétal de l'aldéhyde chloropropargylique (VI). Cet acétal a été préparé par Zakharkin (13).

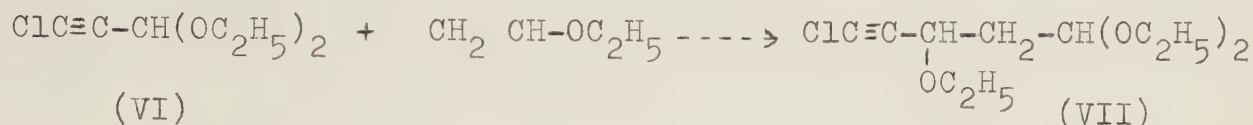


Le tétrachloro-1,1,1,3 éthoxy-3 propane (III) donne facilement le trichloro-1,1,3 éthoxy-3 propène-1 (IV) par chauffage vers 130-150°. Ce dernier sous l'action de la quantité équimoléculaire d'éthylate de sodium en solution alcoolique est transformé en acétal de la β - β -dichloracroléine (V) lequel sans le séparer du milieu réactionnel est traité par la potasse anhydre à chaud et donne l'acétal de l'aldéhyde chloropropargylique (VI). Le rendement en cet acétal est de 62%, rendement calculé à partir du composé (IV).

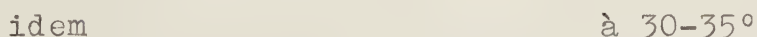
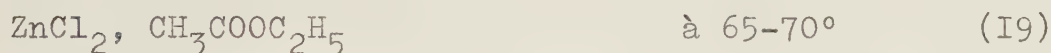
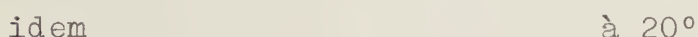
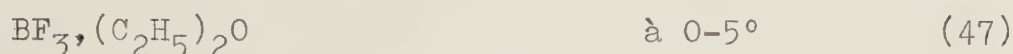
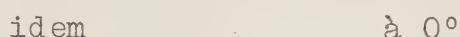
Nous avons préparé l'acétal de l'aldéhyde chloropropargy-

lique en traitant l'acétal de la β - β -dichloracroléine par la potasse anhydre à 90-100°. Le rendement est de 69%.

Nous avons essayé de faire l'addition de l'acétal (VI) sur l'éther oxyde d'éthyle et de vinyle pour obtenir le chloro-I triéthoxy-3,5,5 pentyne-I (VII).

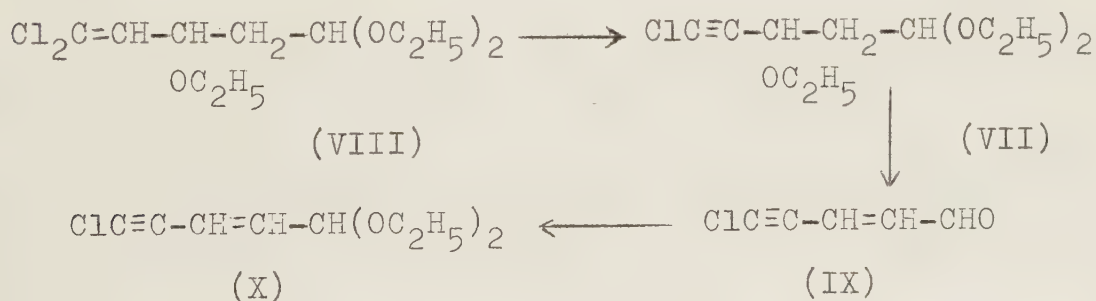


Nous avons fait varier la température du milieu réactionnel et nous avons utilisé divers catalyseurs:



Quelles que soient les conditions utilisées, nous n'avons pas obtenu l'acétal-éther (VII) et nous avons récupéré 60 à 80% d'acétal (VI).

Nous avons obtenu l'acétal-éther (VII) en traitant l'acétal-éther dichlorovinyle (VIII) par la potasse anhydre à 90-100°, le rendement est de 59%.



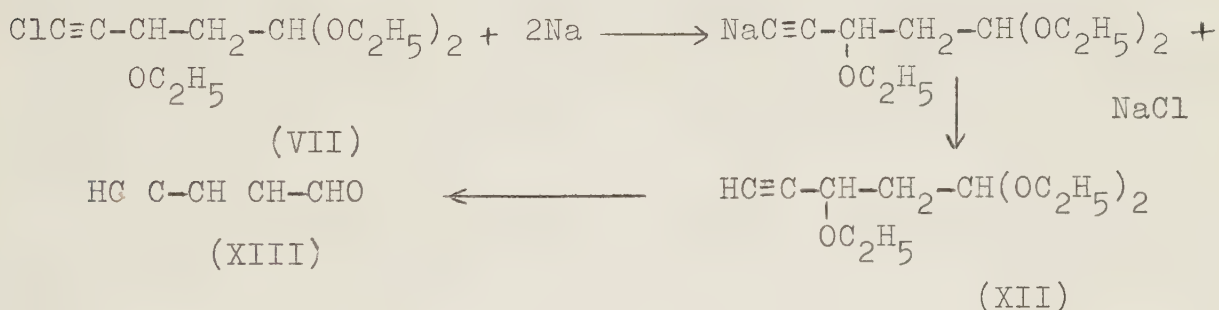
Par hydrolyse de l'acétal-éther (VII) dans l'acide acétique à 75% tamponné par de l'acétate de sodium selon la méthode d'Isler (20) et celle de Winternitz et Balmossière (48), on

obtient 74% de chloro-I pentène-3 yne-I al-5 (IX). Cet aldéhyde a été acétalisé avec l'orthoformiate d'éthyle en présence d'acide para-toluènesulfonique et nous avons obtenu le chloro-I diéthoxy-5,5 pentène-3 yne-I (X).

Zakharkin (13) a montré que l'atome de chlore de l'acétal de l'aldéhyde chloropropargylique se remplace facilement par un atome de sodium en poudre dans l'éther avec formation de l'acétal de l'aldéhyde propargylique sodé (XI).



Nous avons traité l'acétal-éther (VII) par le sodium en poudre dans l'éther et nous avons hydrolysé le dérivé sodé formé. Nous avons obtenu le triéthoxy-3,5,5 pentyne-I (XII) qui hydrolysé, donne le pentène-3 yne-I al-5 (XIII) dont les constantes physiques sont en accord avec celle de la littérature. (49)

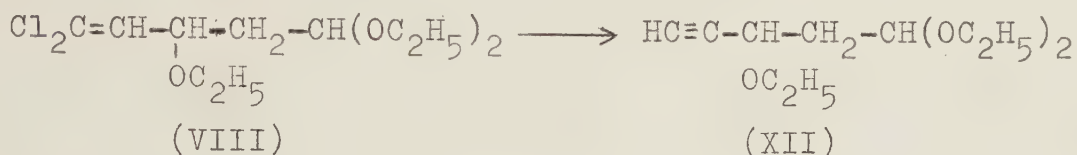


Après que ce travail eut été terminé, nous avons eu connaissance des travaux de Zakharkin et Sorokina (9).

Ils obtiennent le chloro-I diéthoxy-5,5 pentène-3 yne-I (X) en distillant l'acétal dichlorovinyle correspondant (XIV) sur de la potasse en poudre; le rendement de l'opération est de 36%.



Ils préparent le triéthoxy-3,5,5 pentyne-I (XII) avec un rendement de 78% en faisant réagir le sodium en poudre dans l'éther sur le dichloro-1,1 triéthoxy-3,5,5 pentène-I (VIII) et en décomposant les produits réactionnels avec de l'eau.



L'action du sodium sur les composés contenant le groupe dichlorovinyle a été étudié par Nesmeyanov et ses collaborateurs (50). Ils ont étudié le mécanisme de conversion du groupe dichlorovinyle en groupe éthyne qui peut être représenté par l'équation suivante:



A l'hydrolyse, on forme le composé acétylénique monosubstitué $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ et l'hydrure de sodium libère de l'hydrogène.

L'aldéhyde (IX) a été caractérisé par son spectre d'absorption et l'analyse et le spectre d'absorption de sa dinitro-2,4 phénylhydrazone.

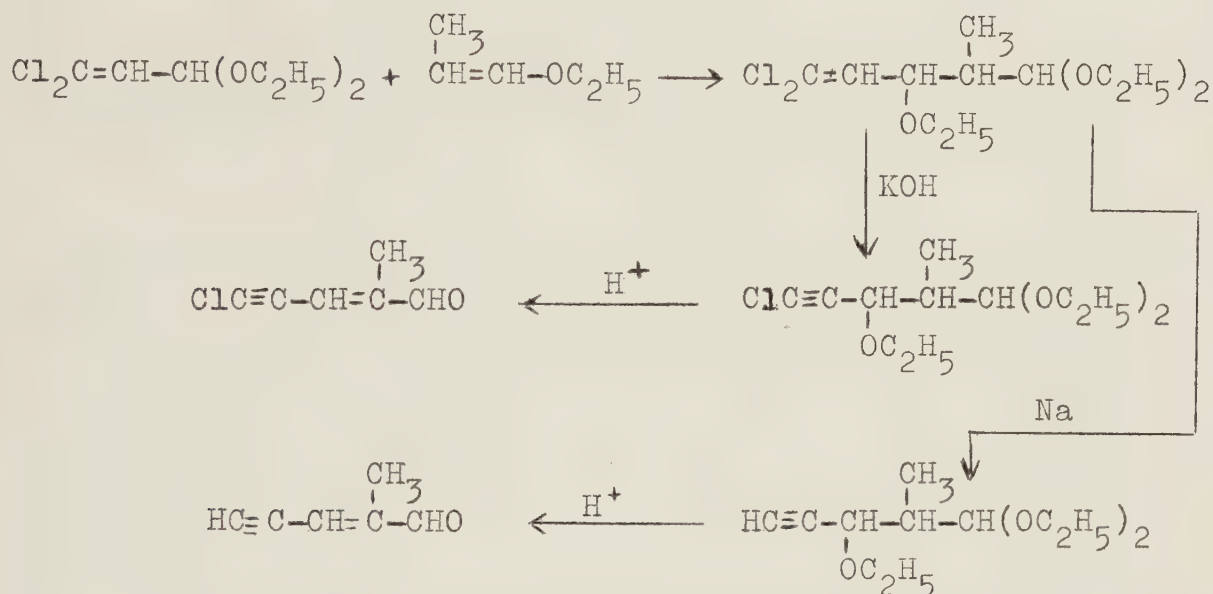
Il a été oxydé par l'oxyde d'argent (30) en acide correspondant (XV), caractérisé par son analyse et son spectre d'absorption.





B- PREPARATION DE L'ALDEHYDE $\text{ClC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$.

Nous avons appliqué la même suite de réactions que celle employée pour l'obtention de l'aldéhyde (IX) et dont voici le schéma:



Les propriétés optiques des aldéhydes chloroacétyléniques montrent la forte influence de la substitution de l'hydrogène de la fonction acétylénique par un atome de chlore.

	Aldéhyde				2,4-DNP			
	λ_{max}	ϵ	$\Delta\lambda$	Réf.	λ_{max}	ϵ	$\Delta\lambda$	Réf.
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	257	10800	0	(II)	375	23500	0	
$\text{ClC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	273	15100	16		380	40200	5	
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$	251	15000		(5I)	378	33500	0	(5I)
	256	18000	0					
	264	18000						
$\text{ClC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$	270	12000			387	55000	9	
	278	15800	22					
	287	14000						

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 242 $\text{m}\mu$, ϵ : 12500 (52)

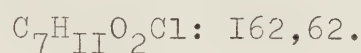
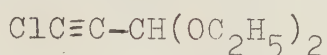
$\text{ClC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ 250 $\text{m}\mu$, ϵ : 20800

256 $\text{m}\mu$, ϵ : 21200

PARTIE EXPERIMENTALE

- A -

CHLORO-I DIETHOXY-3,3 PROPYNE-I.



Dans un ballon à 3 cols de 250 cm³, muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant ascendant, contenant 100 g (0,5 mole) de dichloro-I,I diéthoxy-3,3 propène-I, on ajoute en refroidissant 42 g (0,75 mole) de potasse anhydre en poudre (tamis 50). Le mélange est porté à 90-100° pendant 4 heures. Après refroidissement, le milieu réactionnel est dilué dans un égal volume d'éther. On ajoute de l'eau pour dissoudre l'excès de potasse et le chlorure de potassium formé; on décante la phase étherée, on extrait la phase organique à l'éther et on sèche sur carbonate de potassium anhydre. Après avoir évaporé l'éther, on obtient par distillation dans un ballon Vigreux 75 g d'un mélange de chloro-I diéthoxy-3,3 propyne-I (A) et de dichloro-I,I diéthoxy-3,3 propène-I (B).

Eb₂₃: 77-82°; n_D^{20} : 1,4370.

Le mélange est distillé dans une colonne à bande tournante (environ 30 plateaux)

1^{ère} fraction: Eb₅₀: 90°; $n_D^{20,5}$: 1,4347 56 g (A)

2^{ème} fraction: Eb₅₀: 90-100° 4 g

3^{ème} fraction: Eb₅₀: 100°; n_D^{20} : 1,4480 10 g (B)

Rendement en (A) par rapport à (B) mis en jeu: 69%.

Rendement en (A) par rapport à (B) ayant réagi: 75%.

La littérature indique (13): Eb₁₀: 55-56°; n_D^{20} : 1,4307.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'aldéhyde chloropropargylique:
en traitant l'acétal par le réactif de dinitro-2,4 phénylhy-



drazine, on obtient un précipité jaune que l'on filtre sur alumine dans le benzène. Après plusieurs recristallisations dans l'éthanol, on obtient de fines aiguilles jaunes. F: 126°. Spectre UV (chloroforme): $\lambda_{\max}$: 356 m μ , ϵ : 29300.

La littérature indique (13): F: 127-127°5.

CHLORO-I TRIETHOXY-3,5,5 PENTYNE-I.



On opère comme pour le chloro-I diéthoxy-3,3 propyne-I, avec 184 g (0,68 mole) de dichloro-I,I triéthoxy-3,5,5 pentène-I et 57 g (1 mole) de potasse anhydre en poudre. On distille 136 g d'un mélange de chloro-I triéthoxy-3,5,5 pentyne-I (A) et de dichloro-I,I triéthoxy-3,5,5 pentène-I (B).

$\text{Eb}_{0,8}$: 78-90°; n_D^{23} : 1,4408.

Le mélange est distillé dans une colonne à bande tournante (environ 30 plateaux)

1^{ère} fraction: $\text{Eb}_{1,25}$: 92-94°; $n_D^{22,5}$: 1,4393 95 g (A)

2^{ème} fraction: $\text{Eb}_{1,25}$: 95-100°; $n_D^{23,5}$: 1,4446 4 g

3^{ème} fraction: $\text{Eb}_{1,25}$: 100-101°; n_D^{23} : 1,4481 15 g (B)

Rendement en (A) par rapport à (B) mis en jeu: 59%.

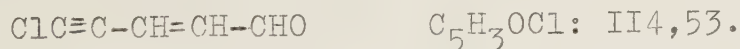
Rendement en (A) par rapport à (B) ayant réagi: 65%.

Une partie de la 1^{ère} fraction est distillée pour analyse:

$\text{Eb}_{0,5}$: 75°5; n_D^{18} : 1,4422.

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{Cl}_2$ Calc. % C 56,28 H 8,16
Tr. 56,57 7,96

CHLORO-I PENTENE-3 YNE-I AL-5.



40 g (0,17 mole) de chloro-I triéthoxy-3,5,5 pentyne-I sont dissous dans 114 cm³ d'acide acétique à 75% contenant 3 g d'acétate de sodium cristallisé. On ajoute quelques cristaux d'hydroquinone et on fait barbotter un courant d'azote dans le milieu réactionnel. On chauffe pendant 1 h 1/2 à 80-

90°. Ensuite, on verse dans 600 cm³ d'eau, le mélange refroidi à la température ordinaire et on extrait à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, puis avec une solution de carbonate de sodium à 10%; on sèche sur sulfate de sodium anhydre en présence d'hydroquinone. Après avoir évaporé l'éther, on obtient par distillation sur hydroquinone et sous atmosphère d'azote 14,5 g (Rdt: 74%) d'aldéhyde (liquide lacrymogène, jaune pâle, brunissant très rapidement à l'air et à la lumière, d'odeur forte). Eb₉: 64°; n_D²⁰: 1,5478.

Spectre UV(alcool): $\lambda_{\max}$: 273 m μ , ϵ : 15100.

Analyse: C₅H₃OC1 Calc. %: C 52,43 H 2,64
Tr. 53,10 2,61.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone: elle a été obtenue après filtration sur alumine dans le benzène, puis plusieurs recristallisations dans le mélange méthylène-méthanol, sous forme d'un solide rouge qui explose vers 170° (Kofler).

Spectre UV (chloroforme) $\lambda_{\max}$: 380 m μ , ϵ : 40200

Analyse: C₁₁H₇O₄N₄Cl Calc. %: C 44,83 H 2,39 N 19,02
Tr. 44,83 2,60 18,92

CHLORO-I PENTENE-3 YNE-I OIQUE-5.

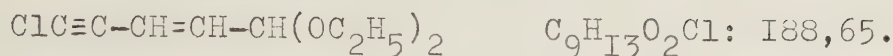


C₅H₃O₂Cl: 130,53.

On opère comme pour les oxydations précédentes avec 1 g (0,0088 mole) de chloro-I pentène-3 yne-I al-5, 3,73 g (0,022 mole) de nitrate d'argent et 1,22 g (0,031 mole) de soude. En opérant sous atmosphère d'azote, on obtient 150 mg (Rdt: 14%) d'acide que l'on recristallise dans l'éther de pétrole (Eb: 35-55°). F: 123-124° (décomposition).

Spectre UV (alcool) $\lambda_{\max}$: 250 m μ , ϵ : 20800
 $\lambda_{\max}$: 256 m μ , ϵ : 21200

Analyse: C₅H₃O₂Cl Calc. %: C 46,00 H 2,32
Tr. 45,86 2,40.

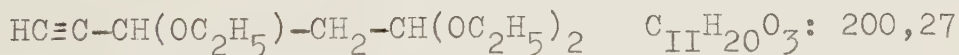
CHLORO-I DIETHOXY-5,5 PENTENE-3 YNE-I.

On ajoute 4 g (0,035 mole) de chloro-I pentène-3 yne-I al-5 à une solution de 5,18 g (0,035 mole) d'orthoformiate d'éthyle dans 3 cm³ d'éthanol anhydre en refroidissant à l'aide d'un bain d'eau afin de maintenir la température du milieu réactionnel aux environs de 25-30°. On ajoute goutte à goutte 12 mg d'acide para-toluènesulfonique dissous dans 1 cm³ d'éthanol anhydre. On agite à la température ordinaire pendant 20 h. Ensuite, on rend alcalin en versant 180 mg de potasse anhydre dissous dans 2 cm³ d'éthanol anhydre. On agite avec une solution saturée de bicarbonate de sodium et extrait la phase organique à l'éther. L'extrait étheré est séché sur carbonate de potassium anhydre. Par distillation sur hydroquinone et sous atmosphère d'azote, on obtient 2,3 g (Rdt: 35%) d'acétal (liquide jaune pâle). Eb₂₀: 99-100°; n_D²⁰: 1,4716.

Spectre UV (alcool): inflexion: 221 mμ, ε: 8500
 λ_{max} : 229 mμ, ε: 11700
 λ_{max} : 239,5 mμ, ε: 11000.

Analyse: $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Cl}$ Calc. %: C 57,30 H 6,95
 Tr. 57,18 6,64.

La littérature indique (9): Eb₈: 89-90°; n_D²⁰: 1,4742.

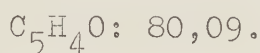
TRIETHOXY-3,5,5 PENTYNE-I.

A 3,3 g (0,14 mole) de sodium finement pulvérisé, mis en suspension dans 150 cm³ d'éther anhydre à l'aide d'un vibromixer, on ajoute goutte à goutte 30 g (0,128 mole) de chloro-I triéthoxy-3,5,5 pentyne-I de telle façon que l'on ait un doux reflux. Quand l'addition est terminée, on chauffe à reflux pendant 1 h. Le milieu réactionnel devient rouge. Après avoir refroidi ce dernier, on détruit l'excès de sodium par du mé-

thanol et on dissout le chlorure de sodium formé par de l'eau. On décante, on extrait la phase organique à l'éther et on sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir évaporé l'éther on distille sous atmosphère d'azote 14 g (Rdt: 55%) d'acétal-éther attendu. $Eb_{0,4}$: 58-60°; n_D^{21} : 1,4268.

La littérature indique (9): Eb_8 : 82-83°; n_D^{20} : 1,4233.

PENTENE-3 YNE-I AL-5.



On opère comme pour le chloro-I pentène-3 yne-I al-5, avec 12 g (0,06 mole) de triéthoxy-3,5,5 pentyne-I, 35 cm³ d'acide acétique à 75% et 700 mg d'acétate de sodium cristallisé. On obtient par distillation sur hydroquinone et sous atmosphère d'azote 1,5 g (Rdt: 31%) d'aldéhyde (liquide jaune pâle, brunissant très rapidement).. Eb_{24} : 50°;

Spectre UV (alcool): λ_{max} : 257,5 mμ, ϵ : 11400

Dinitro-2,4 phénylhydrazone: elle a été obtenue après filtration sur alumine dans le benzène, puis plusieurs recristallisations dans le chlorure de méthylène-méthanol, sous forme d'un solide rouge, brunissant au contact de l'air qui explose vers 148-150° (Kofler)

Spectre UV (chloroforme): λ_{max} : 375 mμ, ϵ : 23500.

La littérature indique (49):

Aldéhyde: Eb_{12} : 40°; λ_{max} : 257 mμ, ϵ : 10800

Dinitro-2,4 phénylhydrazone: explose à 150°.

- B -

CHLORO-I METHYL-4 TRIETHOXY-3,5,5 PENTYNE-I.

On opère comme pour le chloro-I diéthoxy-3,3 propyne-I, avec 150 g (0,52 mole) de dichloro-I, I méthyl-4 triéthoxy-3,5,5 pentène-I, 45 g (0,8 mole) de potasse anhydre en poudre. On distille 110 g d'un mélange de chloro-I méthyl-4 triéthoxy-3, 5,5 pentyne-I (A) et de dichloro-I, I méthyl-4 triéthoxy-3,5,5 pentène-I (B). $\text{Eb}_{0,6}$: 76-95°; n_D^{19} : 1,4465.

Le mélange obtenu est distillé dans une colonne Towers (colonne à 7 plateaux)

1^{ère} fraction: $\text{Eb}_{0,6}$: 79° $n_D^{21,5}$: 1,4410. 60 g (A)

2^{ème} fraction: $\text{Eb}_{0,6}$: 79-92° $n_D^{21,5}$: 1,4462 2 g

3^{ème} fraction: $\text{Eb}_{0,6}$: 92-95° n_D^{23} : 1,4489 53 g (B)

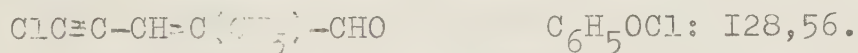
Rendement en (A) par rapport à (B) mis en jeu: 46%.

rendement en (A) par rapport à (B) ayant réagi: 71%.

Une partie de la 1^{ère} fraction est distillée pour analyse:

$\text{Eb}_{0,6}$: 75-76°; n_D^{20} : 1,4428.

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Cl}$ Calc. %: C 57,94 H 8,51
Tr. 57,83 8,48.

CHLORO-I METHYL-4 PENTENE-3 YNE-I AL-5.

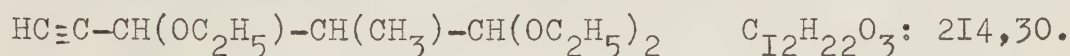
On opère comme pour le chloro-I pentène-3 yne-I al-5, avec 25 g (0,1 mole) de chloro-I méthyl-4 triéthoxy-3,5,5 pentyne-I 70 cm³ d'acide acétique à 75% et 1,84 g d'acétate de sodium. On obtient 4,5 g (Rdt: 35%) d'aldéhyde (liquide jaune pâle, brunissant très rapidement à l'air et à la lumière, d'odeur forte). $\text{Eb}_{0,8}$: 33°; n_D^{22} : 1,5449. Cristallise au réfrigérateur, fond à la température ordinaire.

Spectre UV (alcool): inflexion: 270 mμ, ε: 12000
 $\lambda_{\max}$: 278 mμ, ε: 15800
 $\lambda_{\max}$: 287 mμ, ε: 14000.
 Analyse: C_6H_5OCl Calc. %: C 56,05 H 3,92
 Tr. 55,91 4,22.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone: elle a été obtenue après filtration sur alumine dans le benzène, puis plusieurs recristallisations dans le mélange chlorure de méthylène-méthanol, sous forme d'un solide rouge F: 158°(décomposition).

Spectre UV (chloroforme): $\lambda_{\max}$: 387 mμ, ε: 55000.

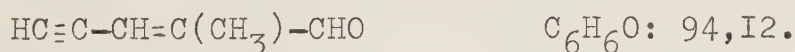
METHYL-4 TRIETHOXY-3,5,5 PENTYNE-I.



On opère comme pour le triéthoxy-3,5,5 pentyne-I avec 6,5 g (0,28 mole) de sodium, 50 cm³ d'éther anhydre et 20 g (0,07 mole) de dichloro-I,1 méthyl-4 triéthoxy-3,5,5 pentène-I. On chauffe à reflux pendant 4 h. Après avoir évaporé les solvants, on distille 11 g (Rdt: 73%) d'acétal-éther. Eb₂₀: 106-107°; n_D²⁶: 1,4262

Analyse: $C_{12}H_{22}O_3$ Calc. %: C 67,25 H 10,35
 Tr. 67,13 10,30.

METHYL-4 PENTENE-3 YNE-I AL-5.



On opère comme pour le pentène-3 yne-I al-5, avec 10 g de méthyl-4 triéthoxy-3,5,5 pentyne-I, 30 cm³ d'acide acétique à 75% et 700 mg d'acétate de sodium. On obtient 1,3 g (Rdt: 29%)
 Eb₂₄: 48-50°/23 mm n_D²⁰: 1,5176.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 265 mμ, ε: 20000

Dinitro-2,4 phénylhydrazone: après plusieurs recristallisations dans l'acétate d'éthyle, on obtient des prismes rouges.

F: 160-162° (décomposition)

Spectre UV (chloroforme) $\lambda_{\max}$: 378 mμ, ε: 34000

La littérature indique (51): Eb₂₄: 48-49°; $\lambda_{\max}$: 264 mμ, ε: 18000
 2,4-DNP: F: 163°(décomposition) $\lambda_{\max}$: 378 mμ, ε: 33500

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

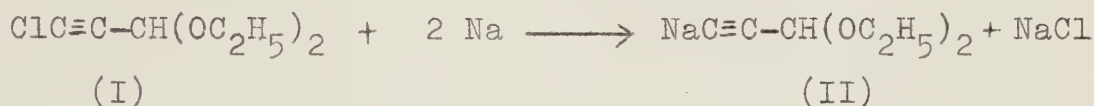
1000

1000

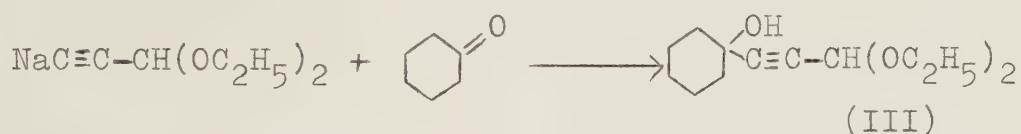
1000

C H A P I T R E I I I

Zakharkin (13) a montré que l'atome de chlore de l'acétal de l'aldéhyde chloropropargylique (I) se remplace facilement par un atome de sodium sous l'action du sodium en poudre dans l'éther avec formation de l'acétal de l'aldéhyde propargylique sodé (II)

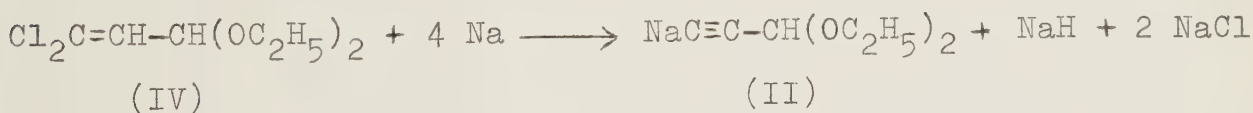


L'acétal sodé (II) réagit avec les composés carbonylés. En particulier, (II) réagit avec la cyclohexanone pour donner le diéthoxy-1,1 (hydroxy-1' cyclohexyl-1')-3 propyne-2 (III) avec un rendement de 86%.



Cet acétal (III) est aussi obtenu à partir de l'acétal de l'aldéhyde propargylique et de la cyclohexanone. On opère dans l'ammoniac liquide avec de l'amidure de sodium (53).

Nous avons obtenu l'acétal sodé (II) en traitant l'acétal de la dichloracroléine (IV) par le sodium en poudre et nous avons obtenu l'acétal (III) avec un rendement de 44%.

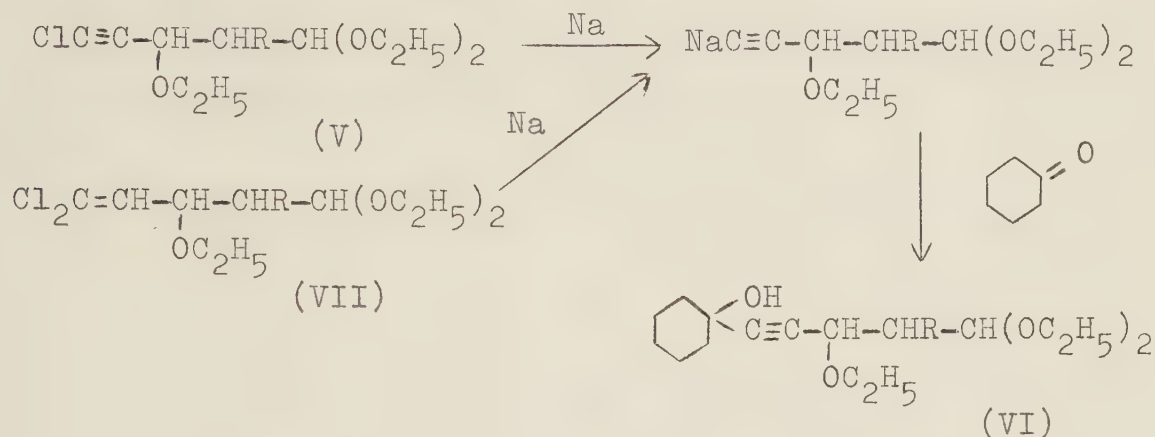


(Nous avons vu dans le chapitre précédent le mécanisme de conversion du groupe dichlorovinyle en groupe éthyne).

Nous avons traité le chloro-1 triéthoxy-3,5,5 pentyne-1



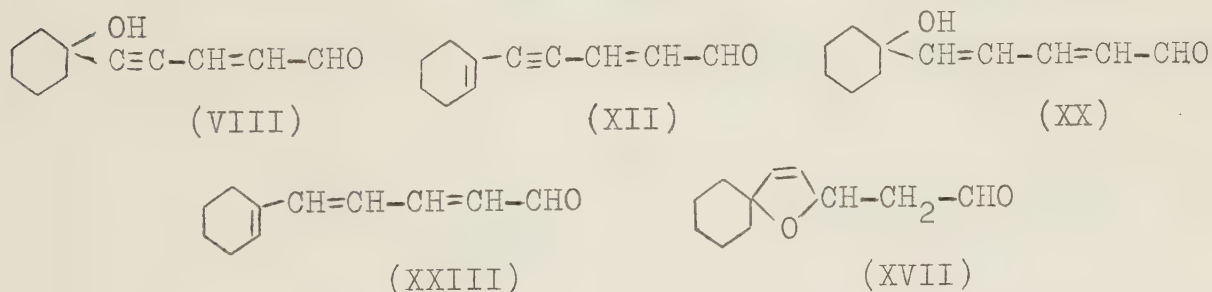
(V, R:H) par le sodium en poudre et nous l'avons mis en présence de cyclohexanone. Nous avons obtenu le triéthoxy-1,1,3 (hydroxy-1' cyclohexyl)-5 pentyne-4 (VI, R:H) avec un rendement de 57%.



L'acétal-éther (VI, R:H) a été aussi obtenu avec un rendement de 50% en traitant l'acétal-éther dichlorovinyle (VII) par le sodium et en faisant réagir le dérivé sodé ainsi formé sur la cyclohexanone.

De la même manière, nous avons obtenu l'acétal-éther (VI, R: CH₃).

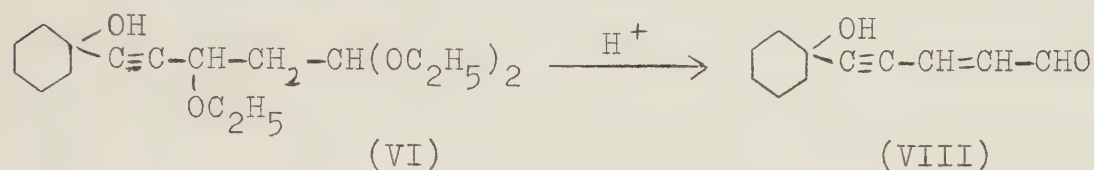
A partir de l'acétal (VI, R:H) nous avons préparé les aldéhydes suivants:



A- OBTENTION DE (HYDROXY-1' CYCLOHEXYL)-5 PENTENE-2 YNE-4

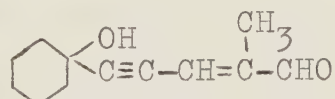
AL-I. (VIII)

Par hydrolyse de l'acétal-éther (VI) avec de l'acide acétique à 75% contenant un peu d'acétate de sodium, nous obtenons l'aldéhyde (VIII) avec un rendement de 88%.

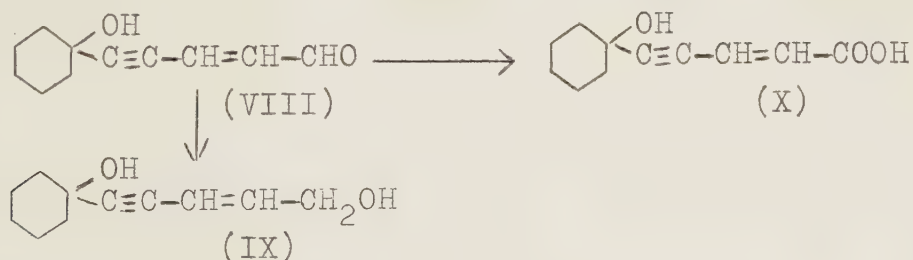


Cet aldéhyde a été caractérisé par son spectre d'absorption ainsi que par l'analyse et le spectre d'absorption de sa semi-carbazone. Il se conserve mal et nous n'avons pas pu avoir une analyse avec un écart de moins de 1% sur le pourcentage du carbone. Sa dinitro-2,4 phénylhydrazone n'a pu être isolée à l'état pur car elle est accompagnée de la dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'aldéhyde déshydraté (XII).

De la même manière, nous avons obtenu l'aldéhyde:



L'aldéhyde (VIII) a été oxydé selon la manière habituelle pour donner l'acide (X) caractérisé par son analyse et son spectre d'absorption.



L'aldéhyde (VIII) a été réduit en le diol (IX) correspondant par 2 méthodes:

a) par l'hydrure d'aluminium et de lithium.

On opère dans l'éther à -50° . On utilise les conditions de (54, 55, 56 et 57) qui permettent de réduire la fonction aldéhyde sans toucher à la triple liaison. On obtient ainsi le diol avec un rendement de 46%.

Ainsi Attenburrow et ses collaborateurs (56) ont réduit l'ester de la déhydrovitamine A en opérant à -65° dans l'éther avec 30 fois la quantité théorique d'hydrure d'aluminium et de lithium. Par contre, en opérant à reflux de l'éther, ils ont réduit la déhydrovitamine A en vitamine A.

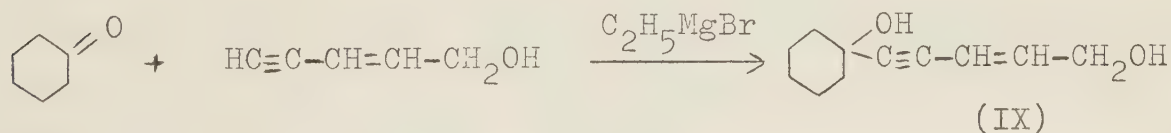
De même (57) la réduction de l'ester méthylique de l'acide phénylpropargylique avec 0,5 mole d'hydrure d'aluminium et de lithium dans l'éther à -70° donne 90% d'alcool phénylpropargylique tandis qu'une mole d'hydrure dans l'éther à 20° donne 75% d'alcool cinnamique.

b) par le borohydrure de potassium.

Le borohydrure de potassium en solution dans le méthanol aqueux réduit la fonction aldéhyde sans toucher à la triple liaison. On obtient le diol avec un rendement de 66%.

Les constantes physiques de ce diol (IX) ainsi que celles de son mono paraphénylazobenzoate préparé selon (58) et (59) sont en accord avec celles de la littérature (58).

Le diol (IX) a été obtenu par Jones (58) en faisant réagir la cyclohexanone sur le magnésien du pentène-3 yne-5 ol-I.



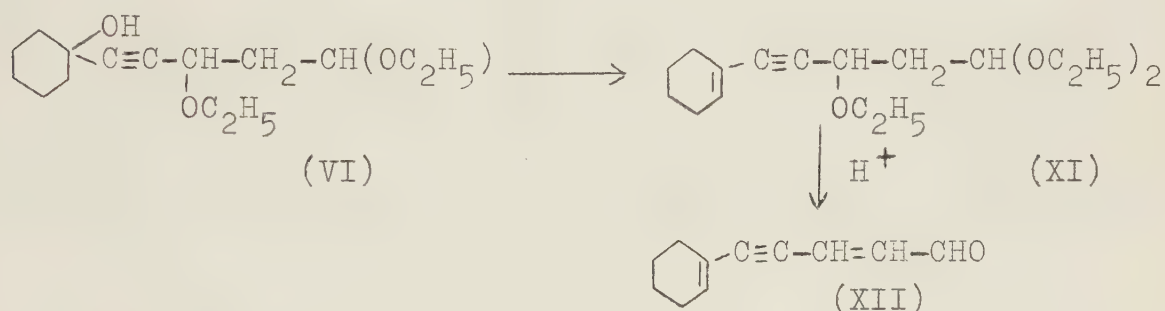
1901
1902
1903

1904

B- OBTENTION DU (CYCLOHEXENE-1'YL)-5 PENTENE-2 YNE-4 AL-I

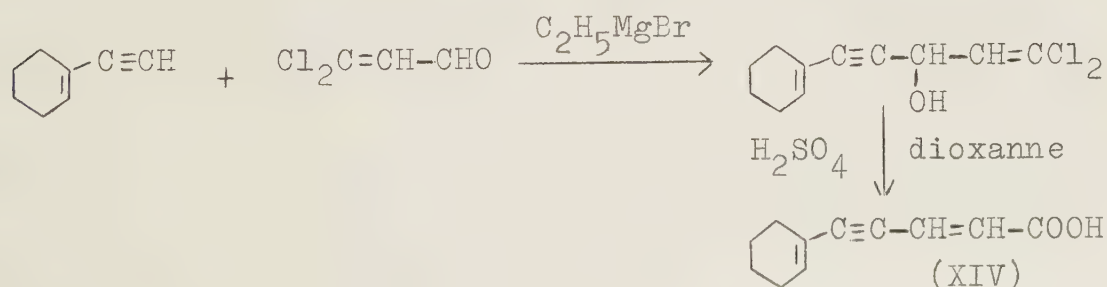
(XII)

Nous avons déshydraté l'acétal-éther (VI) par le mélange oxychlorure de phosphore-pyridine à froid selon la méthode d'Organic Syntheses (65) et de Jones (58). Nous avons obtenu avec un rendement de 80% le triéthoxy-1,1,3 (cyclohexène-1'yl)-5 pentyne-4 (XI) que l'on a hydrolysé avec un rendement de 90% en l'aldéhyde (XII) par l'acide acétique à 75% tamponné par de l'acétate de sodium.



Cet aldéhyde a été caractérisé par son spectre d'absorption ainsi que par l'analyse et le spectre d'absorption de sa dinitro-2,4 phénylhydrazone et de sa semicarbazone. Il se conserve mal et nous n'avons pas pu avoir une analyse avec un écart de moins de 2% sur le pourcentage du carbone.

L'aldéhyde (XII) a été oxydé selon la manière habituelle pour donner l'acide (XIV) dont les constantes physiques sont en accord avec celles données par Bullot (6). Bullot a obtenu l'acide (XIV) par la méthode suivante:

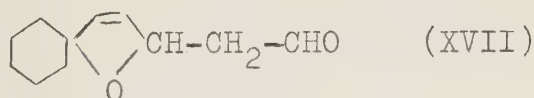
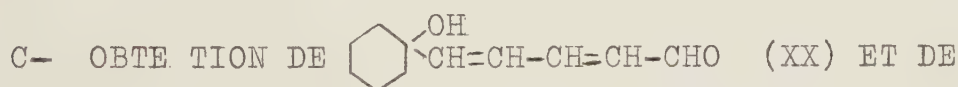


L'aldéhyde (XII) a été réduit en l'alcool (XIII) correspondant par le borohydrure de potassium avec un rendement de 74%.

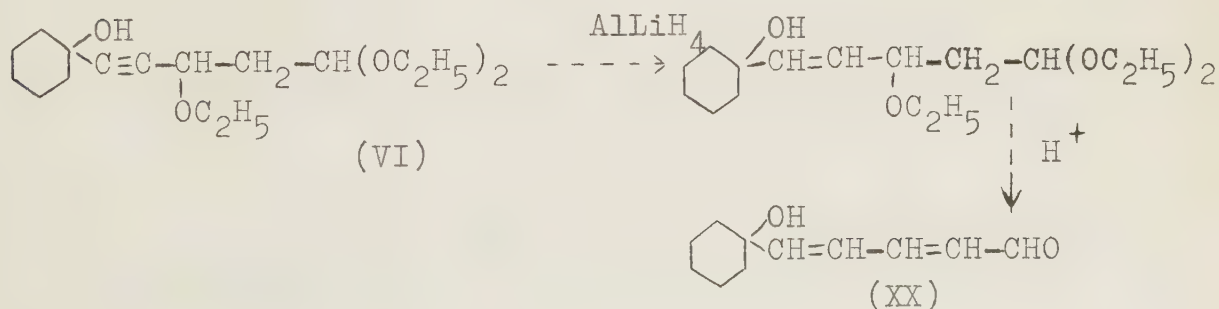


Les constantes physiques de cet alcool sont en accord avec celles données par Jones et Henbest (58). Ils obtiennent cet alcool en hydrolysant son paraphénylazobenzoate obtenu par déshydratation par l'acide formique dans le benzène ou le mélange oxychlorure de phosphore-pyridine du mono paraphénylazobenzoate du diol (IX).

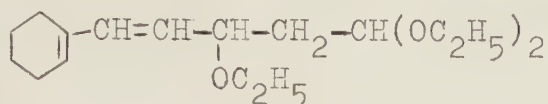
Le paraphénylazobenzoate de (XIII) ne donne pas de dépression au point de fusion mélange avec le paraphénylazobenzoate authentique aimablement fourni par M. le Professeur Henbest. Le spectre UV de cet ester est identique à celui de l'authentique.



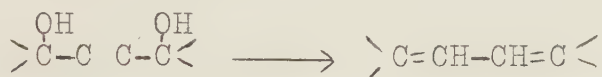
Pour obtenir l'aldéhyde (XX), nous avons tout d'abord essayé la voie suivante:



Par action de l'hydrure d'aluminium et de lithium sur l'acétal-éther (VI) dans l'éther, nous avons récupéré (VI) inchangé. Par contre, en opérant dans le tétrahydrofurane bouillant, nous n'avons pas obtenu l'acétal-éther semihydrogéné que l'on espérait, mais un produit dont l'analyse répond à la formule brute $C_{15}H_{26}O_2$ et qui absorbe en lumière ultraviolette à 241,6 mμ (ϵ : 28700). Cette absorption correspond à 2 doubles liaisons conjuguées. Le spectre IR ne présente pas de bande OH. L'analyse ne correspondant pas à l'acétal-éther

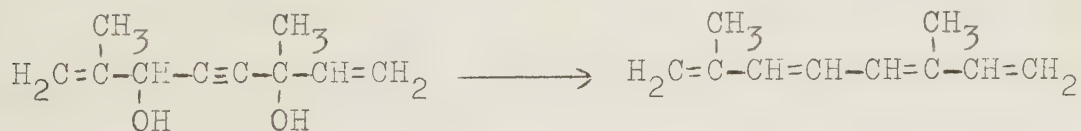


nous avons pensé que l'hydrure d'aluminium et de lithium réagit selon la réaction de Whiting:



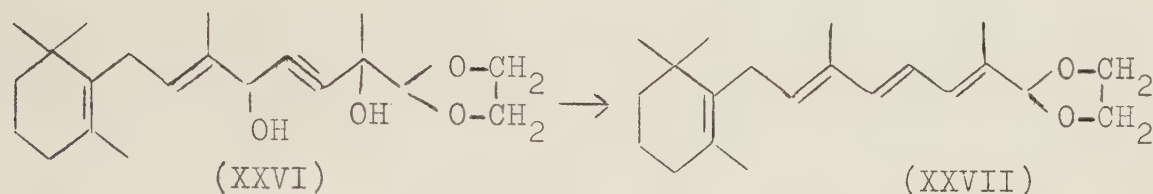
Bates, Jones et Whiting (66) ont observé que l'action de l'hydrure d'aluminium et de lithium sur le diphényl-1,4 butyne-2 diol-1,4 donne le diphényl-1,4 butadiène-1,3. Cette réaction est équivalente à une semihydrogénation, suivie de l'action du di-iodure de phosphore (67)

Nayler et Whiting (68) en traitant le diméthyl-2,6 dihydroxy-3,6 octadiène-1,7 yne-4 par l'hydrure d'aluminium et de lithium, obtiennent le diméthyl-2,6 octatétrène-1,3,5,7 (cosmène) avec un rendement de 35%.

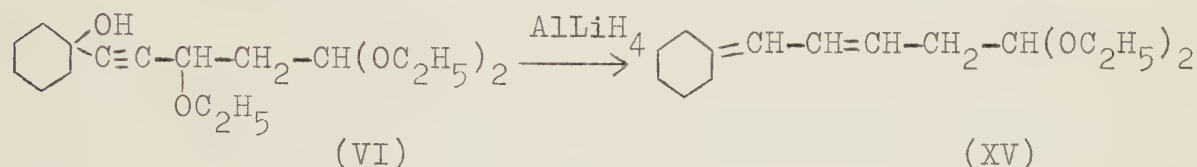


Isler (69) utilise la réaction de Whiting pour faire la synthèse du dihydro-7,7β-carotène, du déhydro rétro carotène (isocarotène) du dihydro-4,7 déhydro rétro carotène et du β-carotène.

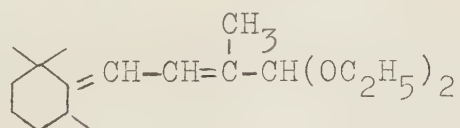
Dans un brevet anglais, Hoffmann La Roche (70) traite le dihydroxydioxolanne (XXVI) par l'hydrure d'aluminium et de lithium dans la diéthylaniline et obtient le dioxolanne (XXVII)



Si le groupe éthoxy joue le même rôle que le groupe hydroxy sous l'action de l'hydrure d'aluminium et de lithium, nous obtenons l'acétal (XV)

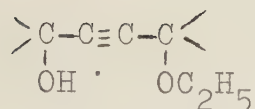


L'analyse correspond à la formule brute de (XV). Le spectre UV est en accord avec la structure de (XV). On prend comme système de référence, le diéthoxy-1,1 méthyl-2 (triméthyl-2',6',6' cyclohexylidène)-4 butène-2 qui absorbe à 247,5 mμ (7I).

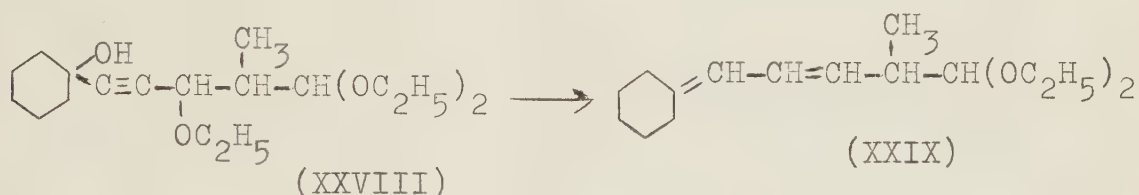


Sous l'action du réactif de dinitro-2,4 phénylhydrazine en opérant sous les conditions douces de Hoaglin (72), nous obtenons la dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'aldéhyde non conjugué $\text{Cyclohexene-CH=CH=CH-CH}_2\text{-CHO}$ ce qui prouve que les doubles liaisons ne sont pas conjuguées avec la fonction aldéhyde. En lumière ultraviolette, elle absorbe à 359,5 mμ avec un ε de 24300.

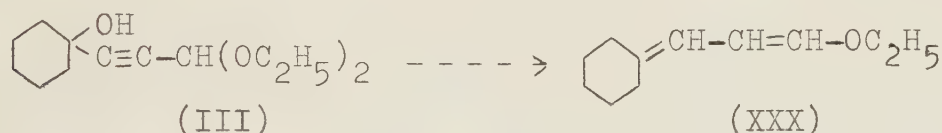
Comme cette réaction nous paraissait intéressante, nous avons essayé de l'appliquer à d'autres composés contenant le système:



L'acétal-éther (XXVIII) traité par l'hydrure d'aluminium et de lithium dans le tétrahydrofurane donne l'acétal (XXIX) caractérisé par son analyse, son spectre IR (pas de bande OH) son spectre UV et sa dinitro-2,4 phénylhydrazone faite selon Hoaglin (72).



Nous avons traité le diéthoxy-1,1 (hydroxy-1'cyclohexyl)-3 propyne-2 (III) par l'hydrure d'aluminium et de lithium. Nous n'avons pas obtenu l'éther (XXX).



Le produit obtenu n'absorbe pas vers 240 μ , donc il n'y a pas le système de 2 doubles liaisons conjuguées. Son spectre IR présente une bande OH, une bande allénique très petite à 1960 cm^{-1} , une bande à 1690 cm^{-1} . Constantes physiques:

$\text{Eb}_{0,2}$: 95°; n_D^{22} : 1,4780.

Analyse Tr. %: C 70,51 H 10,22.

Pour $\text{Cyclohexyl}-\text{CH}(\text{OH})=\text{CH}-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ Calc. %: C 68,38 H 10,59

Pour $\text{Cyclohexyl}-\text{CH}(\text{OH})=\text{C}=\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5$ 72,49 9,96

Pour $\text{Cyclohexyl}-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 74,24 10,54.

Ce liquide traité par le réactif de dinitro-2,4 phénylhydrazine donne une dinitro-2,4 phénylhydrazone F: 212-213°

Analyse Tr. %: C 51,27 H 4,12 N 15,85.

Spectre UV (chloroforme) 307 et 393 m μ (ϵ : 10200 et 29200).

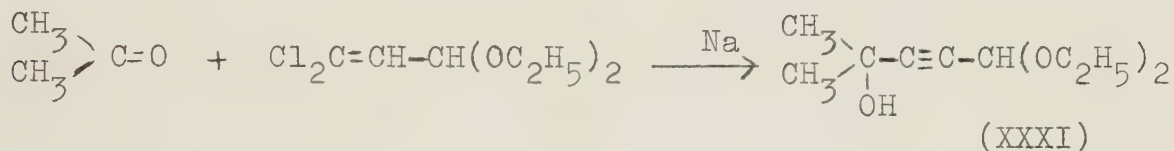
Le spectre UV de cette dinitro-2,4 phénylhydrazone montre que cette dernière est la dinitro-2,4 phénylhydrazone d'un aldéhyde diénique conjugué, mais l'analyse ne correspond pas à la dinitro-2,4 phénylhydrazone de



%: C 56,96 H 5,10 N 17,71.

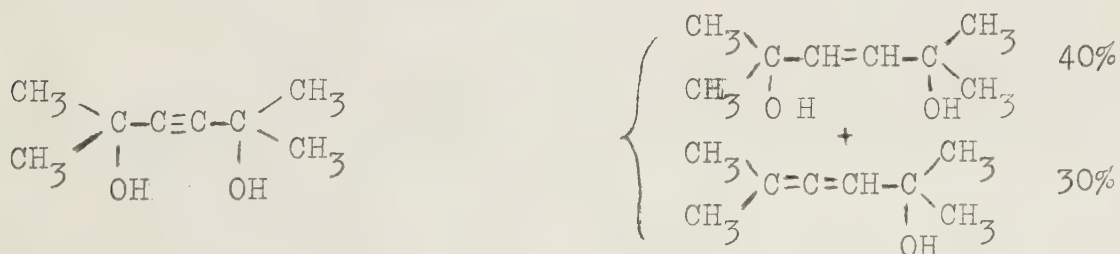
($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ obtenu par déshydratation de $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$)

Nous avons préparé le diéthoxy-1,1 méthyl-4 hydroxy-4 pentyne-2 (XXXI) par action de l'acétal de l'aldéhyde propargylique sodé sur l'acétone.



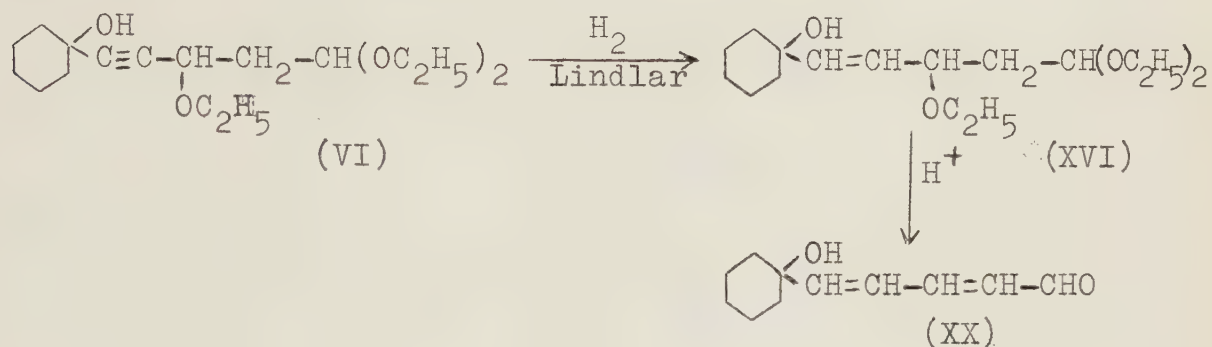
Cet hydroxy-acétal (XXXI) a été traité par l'hydrure d'aluminium et de lithium dans le tétrahydrofurane. Il n'absorbe pas en lumière ultraviolette. D'après les spectres IR, on obtient probablement un mélange d'acétal (XXXI) et d'acétal semi-hydrogéné (bande OH à 3400 cm $^{-1}$, pas de bande allénique à 1950 cm $^{-1}$).

La formation d'un produit allénique a été observé par Whiting (57). En traitant le diméthyl-2,5 dihydroxy-2,5 hexyne-3 par l'hydrure d'aluminium et de lithium, il obtient 40 % de diméthyl-2,5 dihydroxy-2,5 hexène-3 et 30% de diméthyl-2,5 hydroxy-5 hexadiène-2,3.

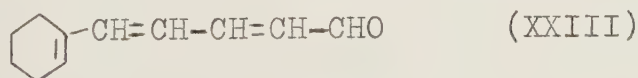


D'après ces exemples, la réaction de Whiting n'est pas générale et est difficilement prévisible.

Ne pouvant semihydrogéner l'acétal-éther (VI) par l'hydrure d'aluminium et de lithium, nous avons utilisé le catalyseur de Lindlar.



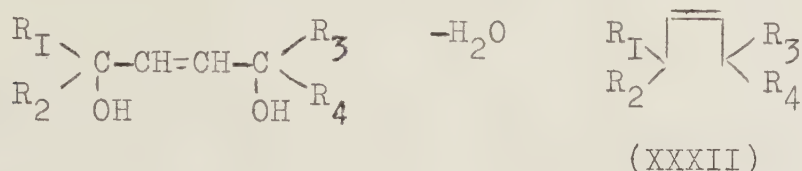
Nous avons obtenu (XVI) avec un rendement de 92%. Par hydrolyse par l'acide acétique à 75% tamponné par de l'acétate de sodium, nous avons obtenu un produit qui n'est pas l'aldéhyde attendu (XX) parce qu'il n'absorbe pas en lumière ultraviolette. Son spectre IR présente une bande aldéhyde non conjugué à 1730 cm^{-1} , la bande éthylénique est à peine visible et la bande OH vers 3500 cm^{-1} est absente. Son analyse répond cependant à la formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ qui est celle de l'aldéhyde (XX), ce qui laisse supposer que l'on a un aldéhyde isomère de (XX). L'absorption en lumière ultraviolette de sa semicarbazone correspond à celle d'un aldéhyde saturé. Par contre, sa dinitro-2, 4 phénylhydrazone est très conjuguée, elle absorbe à $326\text{ m}\mu$ (18600) et $407,5\text{ m}\mu$ (40900) dans le chloroforme; elle correspond à celle de l'aldéhyde (XXIII) ce qui est justifié par son analyse et par le point de fusion du mélange avec la dinitro-2, 4 phénylhydrazone de l'aldéhyde (XXIII) obtenu page II3.



Nous avons pensé que l'action de l'acide acétique sur le

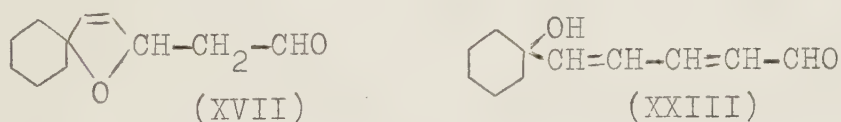
système $\begin{array}{c} >C-CH=CH-C< \\ | \quad \quad | \\ OH \quad \quad OC_2H_5 \end{array}$ était analogue à celle des acides
sur le système $\begin{array}{c} >C-CH=CH-C< \\ | \quad \quad | \\ OH \quad \quad OH \end{array}$

Les glycols éthyléniques donnent par déshydratation, des dihydrofurannes du type (XXXII) (73)



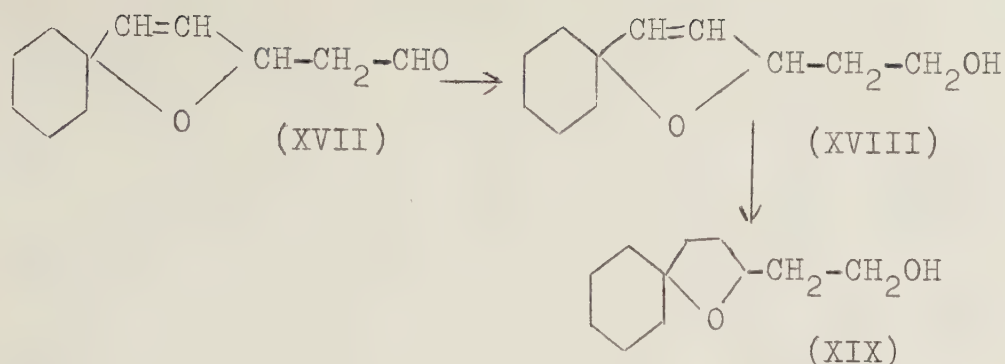
La déshydratation se fait en milieu acide: acide sulfurique acide oxalique, acide phosphorique, acide acétique contenant de l'acide sulfurique, iode, sulfate acide de potassium, tri-bromure de phosphore dans la pyridine etc... (pour une revue d'ensemble, consulter la référence(73)). Les isomères cis se déshydratent beaucoup plus facilement que les isomères trans.

Dans notre cas, la double liaison provenant d'une semihydrogénation catalytique est cis ou contient un fort pourcentage de forme cis. Par action du mélange acide acétique-acétate de sodium, nous avons départ d'une molécule d'alcool et formation de l'aldéhyde dihydrofurannique (XVII) qui est un isomère de l'aldéhyde (XXIII)

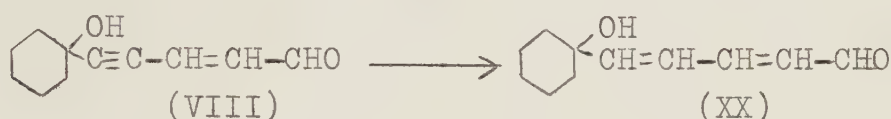


Cet aldéhyde n'est pas conjugué. Par action du réactif de dinitro-2,4 phénylhydrazine, nous avons une ouverture du cycle dihydrofurannique et une déshydratation conduisant à l'aldéhyde (XXIII).

Nous avons réduit (XVII) par l'hydrure d'aluminium et de lithium en alcool correspondant (XVIII) que nous avons hydrogéné avec le catalyseur d'Adams dans l'éthanol. L'hydrogénation montre que (XVIII) contient une seule double liaison.

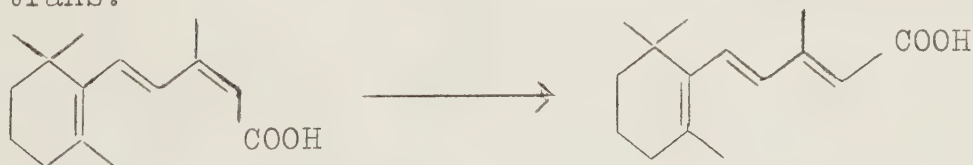


Ne pouvant obtenir l'aldéhyde (XX) par hydrolyse de l'acétal-éther (VI), nous avons semihydrogéné l'aldéhyde (VIII) avec le catalyseur de Lindlar.



Par distillation, cet aldéhyde (XX) a tendance à donner l'aldéhyde (XVII). L'aldéhyde (XX) a été caractérisé par son analyse, son spectre d'absorption ainsi que par l'analyse et le spectre d'absorption de sa semicarbazone. Il donne une dinitro-2,4 phénylhydrazone qui correspond à celle de l'aldéhyde (XXIII), le milieu acide du réactif provoquant une déshydratation.

Nous avons pensé que la double liaison en β - β de la fonction aldéhyde est cis. Pour prouver cette hypothèse, nous avons traité (XX,a) à l'iode dans l'éther isopropylique. Par cette méthode Robeson (63) isomérise l'acide β -ionylidèneacétique cis en trans.



Nous avons obtenu un aldéhyde (XX,b) qui au spectre UV présente un maximum d'absorption à $274 \text{ m}\mu$ au lieu de $276 \text{ m}\mu$. L'aldéhyde (XX,b) donne une semicarbazone dont le point de fusion est différent de celle de (XX,a). Le spectre UV de cette



semicarbazone est légèrement différent de celui de la semicarbazone de (XX,a).

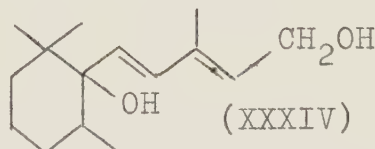
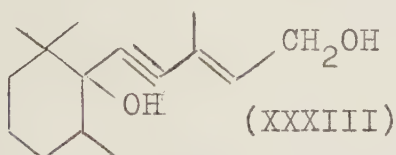
S.C. XX,a 2I2-2I4° 297,5 m μ (34900)

S.C. XX,b I63° 295 m μ (48000)

L'aldéhyde (XX,b) donne une dinitro-2,4 phénylhydrazone identique à celle donnée par l'aldéhyde (XX,a).

L'aldéhyde (XX,a) a été réduit en le diol (XXI,a) par le borohydrure de potassium. Ce diol a été caractérisé par son analyse, son spectre UV ainsi que par le spectre UV de son mono paraphénylazobenzoate (F: 62-65°).

Nous avons obtenu le diol (XXI,b) en réduisant l'aldéhyde (VIII) par l'hydrure d'aluminium et de lithium dans le tétrahydrofuranne (méthode utilisée par Inhoffen et Erdmann pour réduire (XXXIII) en (XXIV) (60).



Ce diol (XXI,b) a été caractérisé par son analyse, son spectre UV ainsi que par le spectre de son mono paraphénylazobenzoate (F: 53-56°).

Les spectres UV de (XXI,a) et de (XXI,b) ne sont pas superposables.

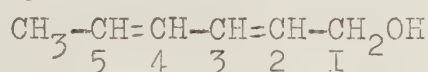
	$\lambda_{\max}$		
XXI,a	234 m μ	I3I00	
XXI,b	230 m μ	III00	($\star$: inflexion)
	237 m μ $\star$	9900	

L'aldéhyde (XX,a) a été oxydé en l'acide (XXII,a). Cet acide ne cristallise pas et a été caractérisé par son spectre UV ainsi que par l'analyse et le spectre UV de son sel de S-benzylthiouronium (F: I32-I33°).

L'aldéhyde (XX,b) a été oxydé en l'acide (XXII,b). Cet acide ne cristallise pas et a été caractérisé par son spectre d'absorption.

Nous avons mis en évidence la présence de 2 aldéhydes (XX) de 2 diols (XXI), et de 2 acides (XXII), ce qui prouve que la semihydrogénation au catalyseur de Lindlar de la triple liaison donne une double liaison de forme cis. La forme cis est peut être accompagnée de forme trans, mais le pourcentage de forme trans doit être faible.

Pour les diols (XXI), le déplacement de la longueur d'onde du maximum d'absorption pour le passage de la forme cis à la forme trans est en accord avec les résultats de Butenandt (74)



	λ_{max}	ϵ
t-t	228 m μ	25400
c(2)-t(4)	229,5 m μ	23100
t(2)-c(4)	229,5 m μ	21450
c-c	231 m μ	16850

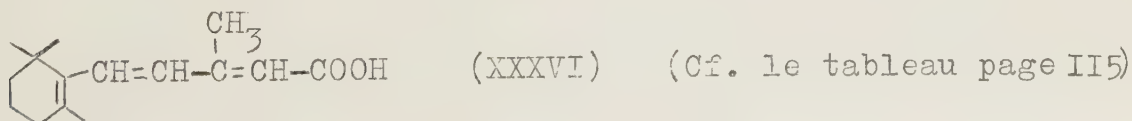
De même ce déplacement est à rapprocher de celui observé avec l'alcool (XXXV)



Par contre, pour l'acide (XXII), le déplacement est inverse de celui observé par Jones et Whiting (75)

	λ_{max}	ϵ	F
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	245,5 m μ	16000	182-183°5
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	254 m μ	26000	132-134°
c t	260 m μ	22500	35-38°
t c	257 m μ	21000	31-34°
c c	259 m μ	20000	81°5-82°5

et de celui observé avec l'acide (XXXVI)



D- OBTENTION DU (CYCLOHEXENE-1' YL)-5 PENTADIENE-2,4 AL-I.

(XXIII)

Nous avons essayé de semihydrogéner avec le catalyseur de Lindlar l'aldéhyde (XII)



En opérant avec ou sans quinoléine, dans l'éther de pétrole ou le méthanol, nous n'avons pas eu d'absorption. Nous avons pris comme catalyseur de semihydrogénation, du palladium sur charbon à 5% dans le méthanol avec comme poison de la quino-
léine. Nous avons obtenu l'aldéhyde (XXIII) avec 72% de rende-
ment.

Cet aldéhyde a été caractérisé par son spectre d'absorption ainsi que par l'analyse et le spectre d'absorption de sa dini-
tro-2,4 phénylhydrazone et de sa semicarbazone.

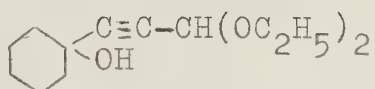
Nous avons traité cet aldéhyde (XXIII) par l'iode dans l'é-
ther isopropylique en vue d'isomériser une éventuelle double
liaison cis en 4-5. Nous avons obtenu un aldéhyde qui présente
le même spectre que (XXIII) et dont la semicarbazone ne donne
pas d'abaissement de point de fusion par mélange avec la semi-
carbazone de l'aldéhyde (XXIII). Nous obtenons par semihydro-
génation au palladium sur charbon une double liaison trans.



PARTIE EXPERIMENTALE

- A -

DIETHOXY-1,1 (HYDROXY-1' CYCLOHEXYL)-3 PROPYNE-2.



$$C_{13}H_{22}O_3: 226,32$$

1^{ère} méthode:

Le diéthoxy-1,1 (hydroxy-1' cyclohexyl)-3 propyne-2 est préparé selon la méthode de L.I.Zakharkin (13).

A 2,47 g (0,107 mole) de sodium finement pulvérisé, mis en suspension dans 50 cm³ d'éther anhydre à l'aide d'un vibromixer on ajoute goutte à goutte 8 g (0,049 mole) de chloro-1 diéthoxy-3,3 propyne-1 de telle façon que l'on ait un doux reflux. Quand l'addition est terminée, on chauffe à reflux pendant 2 h. Le milieu réactionnel devient gris-brun. Ensuite, on ajoute goutte à goutte 5,25 g (0,053 mole) de cyclohexanone de telle façon que l'on ait un doux reflux. Quand l'addition est terminée, on chauffe pendant 1 h à reflux. Le milieu réactionnel devient rouge-brique. Après avoir refroidi ce dernier, on ajoute du méthanol pour détruire le sodium n'ayant pas réagi et de l'eau pour dissoudre le chlorure de sodium formé. On décante, on extrait la phase organique à l'éther et on sèche sur carbonate de potassium anhydre. Après avoir évaporé l'éther, on distille sous atmosphère d'azote 7,3 g (Rdt: 65%) de diéthoxy-1,1 (hydroxy-1' cyclohexyl)-3 propyne-2. $Eb_{0,8}: 107-110^{\circ}$; $n_D^{22,5}: 1,4739$.

La littérature indique: (13)
 $Eb_{1,5}: 117^{\circ}5-118^{\circ}5$; $n_D^{20}: 1,4741$.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone du (hydroxy-1' cyclohexyl)-3 propyne-2 al-1: en traitant l'acétal par le réactif de dinitro-2,4



phénylhydrazone, on obtient un précipité jaune foncé que l'on filtre sur alumine dans le benzène. Après plusieurs recristallisations dans l'éthanol, on obtient des cristaux jaunes.

F: 135-136°.

Spectre UV (chloroforme): λ_{max} : 360 m μ , ϵ : 24700

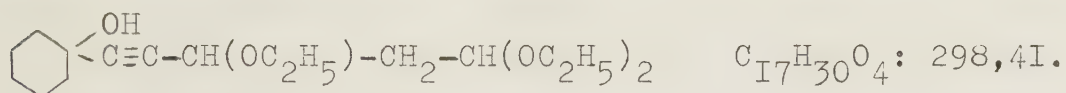
La littérature indique: (13) F: 136-137°.

2^{ème} méthode:

A 27,6 g (1,2 mole) de sodium finement pulvérisé, mis en suspension dans 200 cm³ d'éther anhydre à l'aide d'une forte agitation, on ajoute goutte à goutte 60 g (0,3 mole) de dichloro-1,1 diéthoxy-3,3 propène-1 de telle façon que l'on ait un doux reflux. Quand l'addition est terminée, on chauffe à reflux pendant 2 h. Le milieu réactionnel devient gris-jaune. Ensuite on ajoute goutte à goutte 29,4g (0,3 mole) de cyclohexanone de telle façon que l'on ait un doux reflux. Quand l'addition est terminée, on chauffe à reflux pendant 2 h. et on laisse au repos à la température ordinaire pendant une nuit. Le milieu réactionnel devient rouge-brique. On détruit l'excès de sodium par du méthanol et on dissout le chlorure de sodium formé par de l'eau. On décante, on extrait la phase organique à l'éther, et, on sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir évaporé l'éther, on distillesous atmosphère d'azote 30 g (Rdt: 44%) de diéthoxy-1,1 (hydroxy-1' cyclohexyl)-3 propyne-2.

Eb_I: 110°; $n_D^{22,5}$: 1,4727.

TRIETHOXY-1,1,3 (HYDROXY-1' CYCLOHEXYL)-5 PENTYNE-4. (VI)



1^{ère} méthode:

On opère comme précédemment, avec 43 g (1,87 mole) de sodium 1250 cm³ d'éther anhydre, 200 g (0,85 mole) de chloro-1 triéthoxy-3,5,5 pentyne-1 et 84 g (0,86 mole) de cyclohexanone. On

chauffe à reflux pendant 2 h pour faire le dérivé sodé et 2 h pour la condensation. On distille sous atmosphère d'azote 144 g (Rdt: 57%) d'acétal-éther attendu. $E_b_{0,03}$: 115-120°; n_D^{21} : 1,4685. Une partie du produit est distillée pour analyse:

$E_b_{0,04}$: 115-116°; n_D^{19} : 1,4704 (liquide incolore, visqueux)

Analyse: $C_{17}H_{30}O_4$ Calc. %: C 68,42 H 10,13
Tr. 68,38 10,19.

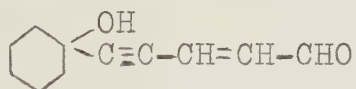
2^{ème} méthode:

On opère comme précédemment, avec 6,5 g (0,28 mole) de sodium, 50 cm³ d'éther anhydre, 19 g (0,07 mole) de dichloro-1,1 triéthoxy-3,5,5 pentène-1 et 6,9 g (0,07 mole) de cyclohexanone. On chauffe à reflux pendant 4 h pour faire le dérivé sodé et 3 h pour la condensation.

On obtient 10,5 g (Rdt: 50%) d'acétal-éther attendu.

$E_b_{0,1}$: 128-130°; n_D^{22} : 1,4704.

(HYDROXY-1' CYCLOHEXYL)-5 PENTENE-2 YNE-4 AL-1. (VIII)



$C_{11}H_{14}O_2$: 178,22.

15 g (0,05 mole) de triéthoxy-1,1,3 (hydroxy-1' cyclohexyl)-5 pentyne-4 sont dissous dans 34 cm³ d'acide acétique à 75% contenant 660 mg d'acétate de sodium cristallisé. On ajoute quelques cristaux d'hydroquinone et on fait barbotter un courant d'azote dans le milieu réactionnel. On chauffe pendant 1 h 1/2 à 90-100°. Ensuite, on verse dans 120 cm³ d'eau le mélange refroidi à la température ordinaire et on extrait la phase organique à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, puis avec une solution saturée de bicarbonate de sodium; on sèche sur sulfate de sodium anhydre en présence d'hydroquinone. On obtient ^{par} distillation 8 g (Rdt: 88%) d'aldéhyde: liquide jaune-pâle, brunissant à l'air et à la lumière. $E_b_{0,02}$: 104-105°
 n_D^{20} : 1,5425.

Spectre UV (alcool): λ_{max} : 270m μ ϵ : 15800.

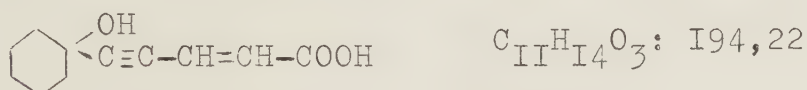
Analyse: $C_{11}H_{14}O_2$ Calc. %: C 74,13 H 7,92
Tr. 73,11 8,24.

Semicarbazone: après plusieurs recristallisations dans le mélange méthanol-eau, elle a été obtenue sous forme de cristaux blancs F: 146-147° (décomposition).

Spectre UV (alcool): λ_{max} : 294 m μ , ϵ : 42700
 λ_{max} : 304 m μ , ϵ : 39800.

Analyse: $C_{12}H_{17}O_2N_3$ Calc. %: C 61,25 H 7,28 N 17,86
Tr. 60,99 7,23 17,79.

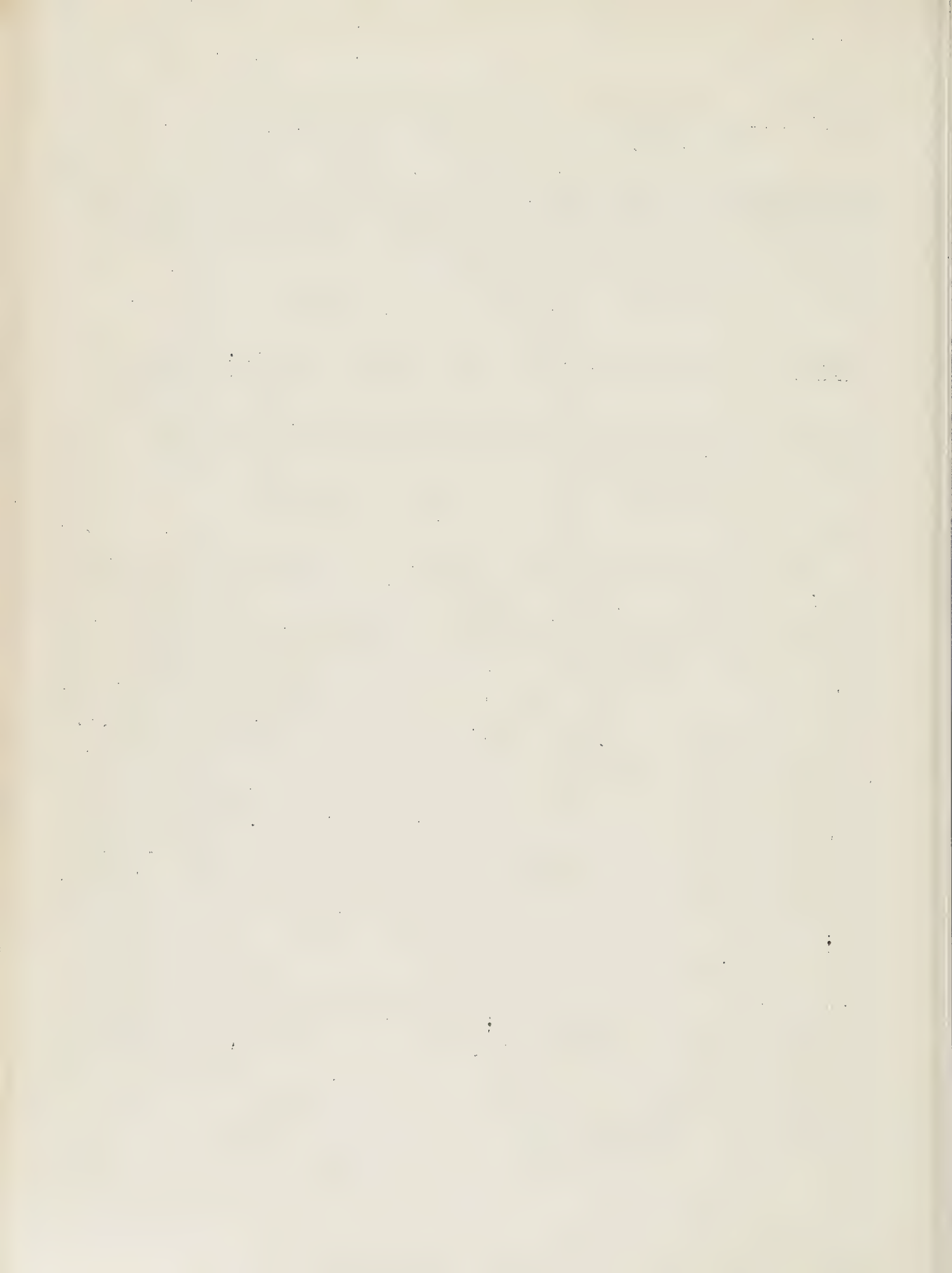
(HYDROXY-I' CYCLOHEXYL)-5 PENTENE-2 YNE-4 OIQUE-I. (X)



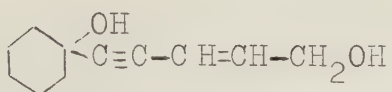
684 mg (0,0038 mole) de (hydroxy-I' cyclohexyl)-5 pentène-2 yne-4 al-I dilués dans une solution alcoolique sont mélangés à 1,632 g (0,0096 mole) de nitrate d'argent en solution alcoolique. On agite et on ajoute 537 mg (0,0134 mole) de soude dissous dans 20 cm³ d'eau (soude environ N/2) par petites portions toutes les 5 mn. On agite pendant 20 h. On filtre le précipité d'argent et on neutralise l'excès de soude par un courant de gaz carbonique. On évapore l'alcool, on acidifie par de l'acide chlorhydrique 2N. On extrait la phase organique à l'éther. La phase étherée est agitée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium; la couche bicarbonatée est acidifiée par de l'acide chlorhydrique 2N et extraite à l'éther. Cette dernière phase étherée est séchée sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir évaporé l'éther, on recueille 250 mg (Rdt: 33%) d'acide. F: 130-132°. Après plusieurs recristallisations dans le mélange éther-éther de pétrole (Eb: 60-80°), on obtient des cristaux blancs. F: 136-137°.

Spectre UV (alcool): λ_{max} : 255 m μ , ϵ : 19700

Analyse: $C_{11}H_{14}O_3$ Calc. %: C 68,02 H 7,27
Tr. 67,90 7,39.



(HYDROXY-1' CYCLOHEXYL)-5 PENTENE-2 YNE-4 OL-I. (IX).



$C_{11}H_{16}O_2$: 180,25

1^{ère} méthode:

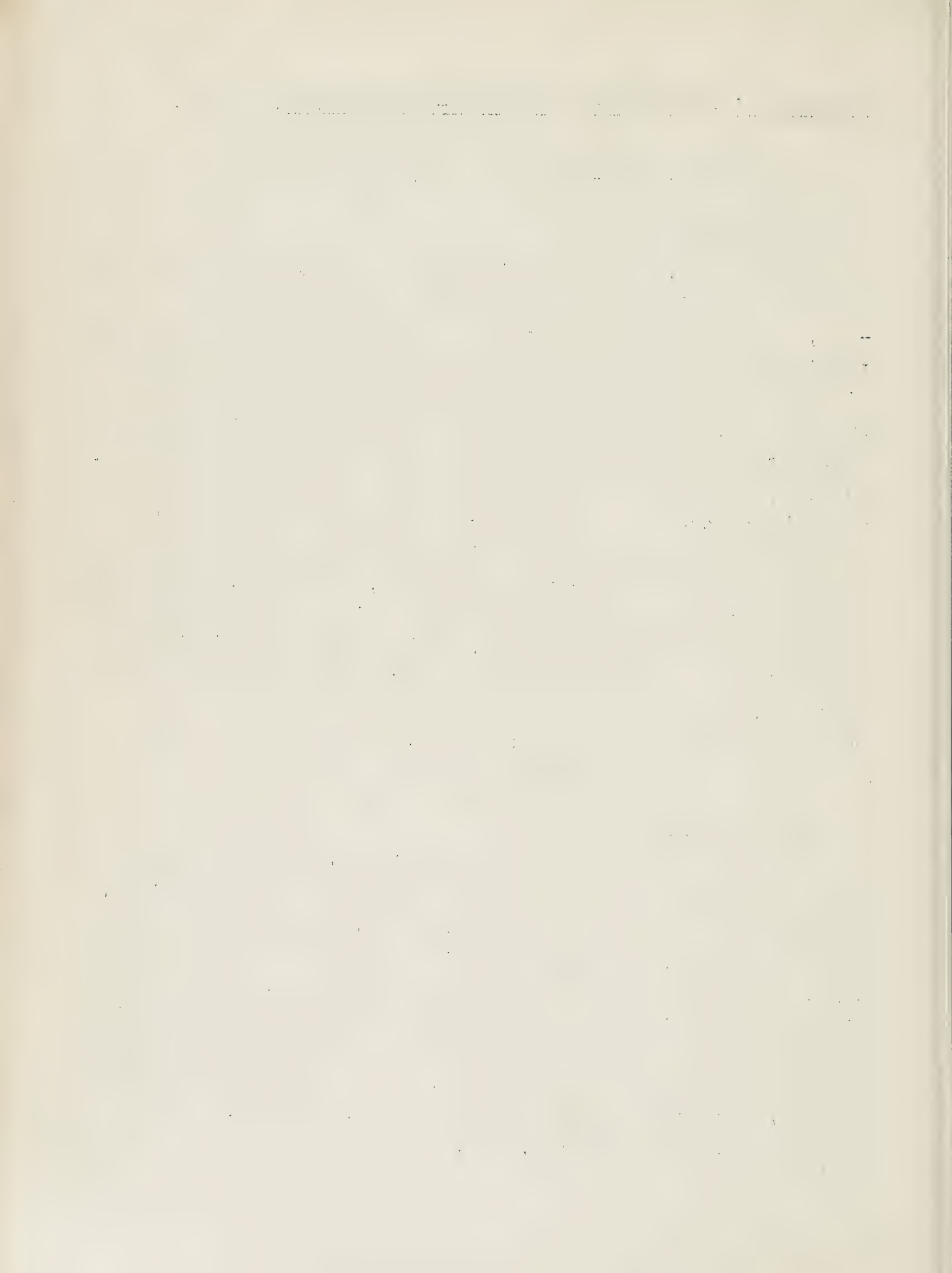
A 700 mg (0,0183 mole) d'hydruure de lithium et d'aluminium mis en suspension dans 50 cm³ d'éther anhydre refroidi vers -50°, on ajoute goutte à goutte 6,5 g (0,0365 mole) de (hydroxy-1' cyclohexyl)-5 pentène-2 yne-4 al-I dissous dans 50 cm³ d'éther anhydre de telle façon que la température ne varie presque pas. Quand l'addition est terminée, on maintient la température du milieu réactionnel vers -50°, -60° pendant 1 h. Ensuite, on laisse la température monter vers -30°; à ce moment là, on ajoute 1 cm³ d'acétate d'éthyle et 20 cm³ d'une solution saturée de chlorure d'ammonium. On ramène le milieu réactionnel à la température ordinaire, on filtre, on décante; la phase étherée est lavée une fois à l'eau et on la sèche sur carbonate de potassium anhydre. Après avoir évaporé l'éther, on distille 3 g (Rdt: 46%) du diol attendu. $Eb_{0,03}$: 130-140°; $n_D^{22,5}$: 1,5357.

Spectre UV (alcool): λ_{max} : 228 m μ , ϵ : 7300
inflexion: 236 m μ

2^{ème} méthode:

A 6 g (0,034 mole) de (hydroxy-1' cyclohexyl)-5 pentène-2 yne-4 al-I dissous dans 150 cm³ de méthanol et 15 cm³ d'eau, on ajoute par petites portions 7,2 g (0,14 mole) de borohydrure de potassium. On agite le milieu réactionnel pendant une nuit. On évapore la majeure partie du méthanol, on ajoute de l'éther et de l'acide sulfurique 2N. La phase étherée est lavée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. On sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir évaporé les solvants, on distille 4 g (Rdt: 66%) du diol attendu.

$Eb_{0,01}$: 120-130°; n_D^{20} : 1,5375.



Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 228 m μ , ϵ : 12300

inflexion: 235 m μ , ϵ : 10600.

La littérature indique (58): Eb₁₀-5: 110-120°; n_D^{17} : 1,5410.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 229 m μ , ϵ : 9500.

Mono-paraphénylazobenzoate: une solution de 430 mg de chlorure de p-phénylazobenzoyl dans 3,5 cm³ de chlorure d'éthylène est lentement ajoutée à une solution de 330 mg de diol et de 0,5 cm³ de pyridine dans 3,5 cm³ de chlorure d'éthylène. Après repos d'une nuit, on ajoute de l'eau (0,3 cm³) et on chauffe à 50°. On verse ensuite sur 15 cm³ d'acide chlorhydrique 2N, extrait à l'éther, lave à l'acide chlorhydrique 2N, à la potasse 0,5 N et à l'eau. On sèche sur sulfate de sodium anhydre. On évapore l'éther et l'huile ainsi obtenue est chromatographiée sur alumine dans l'éther de pétrole (Eb: 35-55°). On obtient des cristaux oranges F: 114-116°.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 229,6 m μ , ϵ : 23800

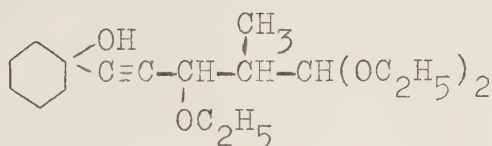
$\lambda_{\max}$: 325 m μ , ϵ : 23800.

La littérature indique (58): F: 116°.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 230 m μ , ϵ : 27000

$\lambda_{\max}$: 324,5 m μ , ϵ : 25000.

TRIETHOXY-1,1,3 METHYL-2 (HYDROXY-1' CYCLOHEXYL)-5 PENTYNE-4.

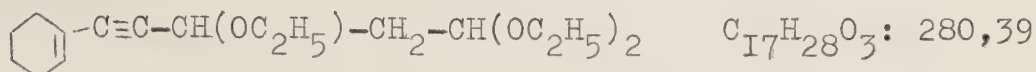


C₁₈H₃₂O₄: 312,44

1^{ère} méthode:

On opère comme pour le diéthoxy-1,1 (hydroxy-1' cyclohexyl)-3 propyne-2 avec 2,83 g (0,023 mole) de sodium, 100 cm³ d'éther anhydre, 14 g (0,056 mole) de chloro-1 méthyl-4 triéthoxy-3,5,5 pentyne-1 et 5,5 g (0,056 mole) de cyclohexanone. On chauffe à reflux pendant 3 h pour faire le dérivé sodé et 2h pour la condensation.

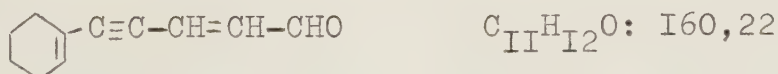
- B -

TRIETHOXY-I, I, 3 (CYCLOHEXENE-I' YL)-5 PENTYNE-4. (XI)

A l'abri de l'humidité, on ajoute goutte à goutte 105 cm³ d'oxychlorure de phosphore dans 250 cm³ de pyridine anhydre refroidie par un bain de glace. Ce mélange est versé petit à petit dans 83 g (0,28 mole) de triéthoxy-I, I, 3 (hydroxy-I' cyclohexyl)-5 pentyne-4 dissous dans 100 cm³ de pyridine anhydre. L'addition terminée, on continue à agiter pendant 2 h à la température ordinaire. Le milieu réactionnel qui est devenu brun-noir, est jeté sur de la glace pilée. On extrait la phase organique à l'éther de pétrole (Eb: 35-75°) et sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir évaporé l'éther de pétrole on distille 62 g (Rdt: 80%) de triéthoxy-I, I, 3 (cyclohexène-I' yl)-5 pentyne-4. (liquide jaune-clair, brunissant rapidement) Eb_{0,03}: 101-103°; n_D^{22} : 1,4832.

Spectre UV (alcool): λ_{max} : 227,5 mμ, ϵ : 12300

Analyse:	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3$	Calc. %:	C 72,82	H 10,06
		Tr.	73,16	10,02.

(CYCLOHEXENE-I' YL)-5 PENTENE-2 YNE-4 AL-I. (XII)

On opère comme pour le (hydroxy-I' cyclohexyl)-5 pentène-2 yne-4 al-I avec 15,5 g (0,055 mole) de triéthoxy-I, I, 3 (cyclohexène-I' yl)-5 pentyne-4, 35 cm³ d'acide acétique à 75% et 680 mg d'acétate de sodium cristallisé. On distille 8 g (Rdt: 90%) d'aldéhyde: liquide jaune pâle brunissant rapidement. Eb_{0,2}: 87-88°; n_D^{21} : 1,5552.

Spectre UV (alcool): λ_{max} : 318,1 mμ, ϵ : 8600.

Analyse:	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$	Calc. %:	C 82,46	H 7,55
		Tr.	80,56	8,33.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone: elle a été obtenue après filtration sur alumine dans le benzène, puis plusieurs recristallisations dans le mélange chloroforme-méthanol sous forme d'aiguilles rouge foncé. F: 205°5-206°

Spectre UV (chloroforme): $\lambda_{\max}$: 312,5 m μ , ϵ : 13000
 $\lambda_{\max}$: 393 m μ , ϵ : 42300

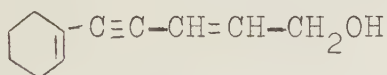
Analyse: $C_{17}H_{16}O_4N_4$ Calc. %: C 59,99 H 4,74 N 16,46
 Tr. 60,00 4,87 16,46.

Semicarbazone: après plusieurs recristallisations dans le méthanol, elle a été obtenue sous forme de paillettes blanches. F: 207-208°.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 316 m μ , ϵ : 40900
 $\lambda_{\max}$: 331 m μ , ϵ : 34800.

Analyse: $C_{12}H_{15}ON_3$ Calc. %: C 66,34 H 6,96 N 19,34
 Tr. 66,45 7,01 19,38.

(CYCLOHEXENE-1' YL)-5 PENTENE-2 YNE-4 OL-1.



$C_{11}H_{14}O$: 162,24

A 1,5 g (0,0094 mole) de (cyclohexène-1' yl)-5 pentène-2 yne-4.al-1 dissous dans 45 cm³ de méthanol distillé et 4,5 cm³ d'eau, on ajoute par petites portions 1,8 g (0,033 mole) de borohydrure de potassium. On agite le milieu réactionnel pendant une nuit. On évapore la majeure partie du méthanol, on ajoute de l'éther et de l'acide sulfurique 2N. La phase étherée est lavée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. On sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir évaporé les solvants, on distille 1,11 g (Rdt: 74%) d'alcool.

Eb_{0,05}: 88-95°; $n_D^{27,5}$: 1,5544.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 264,5 m μ , ϵ : 11900
 inflexion: 275 m μ , ϵ : 9500.

La littérature indique (58): Eb₁₀-5: 60-70°; n_D^{17} : 1,5732.
 Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 264,5 m μ , ϵ : 13000.

Para-phénylazobenzoate: on opère comme précédemment en remplaçant le chlorure d'éthylène par du benzène. Après chromatographie sur alumine dans l'éther de pétrole (Eb: 35-55°), on obtient des cristaux oranges. F: 98-99°, non abaissé par mélange avec un échantillon authentique aimablement fourni par M. le Professeur H.B.Henbest.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 232 m μ , ϵ : 14800
 $\lambda_{\max}$: 271 m μ , ϵ : 18500
 $\lambda_{\max}$: 325 m μ , ϵ : 25100

Spectre UV de l'échantillon authentique (alcool):

$\lambda_{\max}$: 232 m μ , ϵ : 16400
 $\lambda_{\max}$: 271 m μ , ϵ : 20500
 $\lambda_{\max}$: 325 m μ , ϵ : 26600.

La littérature indique: (58) F: 98-99°.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 232 m μ , ϵ : 17000
 $\lambda_{\max}$: 268,5 m μ , ϵ : 21000
 $\lambda_{\max}$: 324,5 m μ , ϵ : 23000.

(CYCLOHEXENE-1' YL)-5 PENTENE-2 YNE-4 OIQUE-1. (XIV)



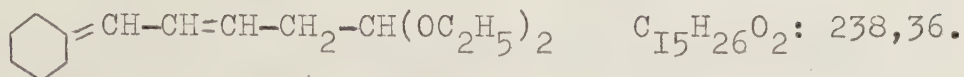
On opère comme pour le (hydroxy-1' cycl(hexyl)-5 pentène-2 yne-4 oïque-1 avec 1,5 g (0,0094 mole) de (cyclohexène-1' yl)-5 pentène-2 yne-4 al-1, 2,4 g (0,014 mole) de nitrate d'argent et 1 g (0,025 mole) de soude. On recueille 1,15 g (Rdt: 70%) d'acide F: 110°. Après plusieurs recristallisations dans l'éther de pétrole (Eb: 60-80°), on obtient des cristaux jaune pâle F: 119-120°.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 298 m μ , ϵ : 16400.

La littérature indique (6) F: 119-120°.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 297 m μ , ϵ : 16700.

- C -

DIETHOXY-1,1 (CYCLOHEXYLIDENE)-5 PENTENE-3. (XV)

A 4,18 g (0,11 mole) de HLA mis en suspension dans 500 cm³ de THF anhydre, on ajoute goutte à goutte en 1 h, 30 g (0,1 mole) de triéthoxy-1,1,3 (hydroxy-1' cyclohexyl)-5 pentyne-4 dissous dans 300 cm³ de THF anhydre. Quand l'addition est terminée, on maintient le reflux du THF pendant 10 h. Après refroidissement du milieu réactionnel, on ajoute 50 cm³ d'une solution saturée de chlorure d'ammonium. On filtre et on sèche la phase organique sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir évaporé le THF, on distille 18,5 g (Rdt: 77%) d'acétal attendu. Eb_{0,015}: 87-88°; n_D²²: 1,4930.

Spectre UV (alcool): λ_{max}: 235,3 mμ, ε: 25900

λ_{max}: 241,6 mμ, ε: 28700

inflexion: 249,3 mμ, ε: 19200.

Spectre IR pas de bande OH vers 3500 cm⁻¹

bande à 1640 cm⁻¹ (petite) attribuable aux doubles liaisons conjuguées.

Analyse: C₁₅H₂₆O₂ Calc. %: C 75,58 H 11,00

Tr. 75,36 10,70.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone du (cyclohexylidène)-5 pentène-3 al-I

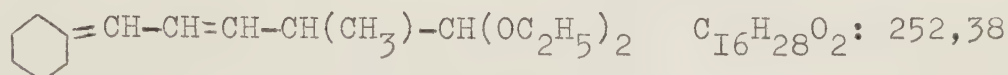
A une solution de 0,95 g (0,0048 mole) de dinitro-2,4 phénylhydrazine et de 150 cm³ d'éthanol, on ajoute 2 g (0,0084 mole) de diéthoxy-1,1 (cyclohexylidène)-5 pentène-3, 90 cm³ d'eau et 2 gouttes d'acide orthophosphorique. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 1 h 1/2. Ensuite on abandonne à la température ordinaire pendant 4 jours. Le solide jaune-brun (1,27 g) est filtré sur 30 g d'alumine dans le benzène. Après plusieurs recristallisations dans le mélange chloroforme-méthanol, la dinitro-2,4 phénylhydrazone est isolée sous forme de fines ai-

guilles couleur jaune d'oeuf. F: 119-121°.

Spectre UV (chloroforme): $\lambda_{\max}$: 359,5 m μ , ϵ : 24300.

Analyse:	$C_{17}H_{20}O_4N_4$	Calc. %:	C 59,29	H 5,85	N 16,27
		Tr.	59,43	5,97	16,05

DIETHOXY-1,1 METHYL-2 (CYCLOHEXYLIDENE)-5 PENTENE-3.



On opère comme pour le diéthoxy-1,1 (cyclohexylidène)-5 pentène-3, avec 5 g (0,02 mole) de triéthoxy-1,1,3 méthyl-2 (hydroxy-1' cyclohexyl)-5 pentyne-4, 840 mg (0,022 mole) de HLA et 150 cm³ de THF anhydre. On distille 2,7 g (Rdt: 67%) d'acétal. Eb_{0,01}: 93°; $n_D^{21,5}$: 1,4895.

Spectre UV (alcool): inflexion: 236 m μ , ϵ : 29600
 $\lambda_{\max}$: 241,6 m μ , ϵ : 33100
 inflexion: 248,3 m μ , ϵ : 23500.

Analyse:	$C_{16}H_{28}O_2$	Calc. %:	C 76,14	H 11,18
		Tr.	76,06	11,18

Dinitro-2,4 phénylhydrazone du (cyclohexylidène)-5 méthyl-2 pentène-3 al-1: on opère comme pour la dinitro-2,4 phénylhydrazone du (cyclohexylidène)-5 pentène-3 al-1 avec les mêmes quantités de produit. Après filtration sur alumine dans le benzène et plusieurs recristallisations dans le mélange chloroforme-méthanol, la dinitro-2,4 phénylhydrazone est isolée sous forme de cristaux cotonneux de couleur jaune d'oeuf. F: 142-143°
 Spectre UV (chloroforme): $\lambda_{\max}$: 362 m μ , ϵ : 21600

Analyse:	$C_{18}H_{22}O_4N_4$	Calc. %:	C 60,32	H 6,19	N 15,63
		Tr.	60,26	6,23	15,60.

Action de l'hydrure d'aluminium et de lithium sur le diéthoxy-1,1 (hydroxy-1' cyclohexyl)-3 propyne-2.

On opère comme pour l'obtention du diéthoxy-1,1 (cyclo-

xylidène-I')-5 pentène-3, avec 3 g (0,0133 mole) de diéthoxy-I, I (hydroxy-I' cyclohexyl)-3 propyne-3, 500 mg (0,0131 mole) de HLA et 100 cm³ de THF anhydre. On sépare par distillation 2 produits A et B.

A: Eb_{0,8}: 53°; n_D²²: 1,4735 0,4 g

Spectre IR: bandes à 3500 et à 3350 cm⁻¹ (grandes) attribuables à OH.

bande à 1960 cm⁻¹ (petite) attribuable à >C=C=C<

bande à 1630 cm⁻¹ (petite) --- aux doubles liaisons conjuguées

bandes à 1080, 1040 et 1010 cm⁻¹ (intenses) attribuables à la fonction acétal.

B: Eb_{0,8}: 95°; n_D²²: 1,4780 1,4 g.

Spectre IR: bande à 3500 cm⁻¹ (grande) attribuable à OH

bande à 1960 cm⁻¹ (très petite) --- à >C=C=C<

bande à 1660 cm⁻¹ (grande) ---- à la double liaison

bandes à 1120, 1050 et 1010 cm⁻¹ (intenses) attribuables à la fonction acétal

Analyse: Tr. %: C 70,51 H 10,22.

Action du réactif de dinitro-2,4 phénylhydrazine:

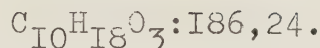
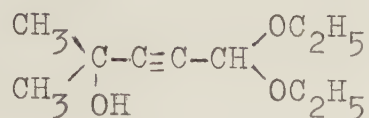
Avec la fraction A, nous n'avons pas de précipité.

Avec la fraction B, nous avons un précipité que l'on filtre sur silice dans le chloroforme. Après plusieurs recristallisations dans le mélange chloroforme-méthanol, on obtient des cristaux rouges. F: 212-213°.

Spectre UV (chloroforme): λ_{max}: 307 mμ, ε: 10200

λ_{max}: 393 mμ, ε: 29200.

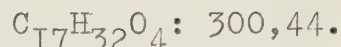
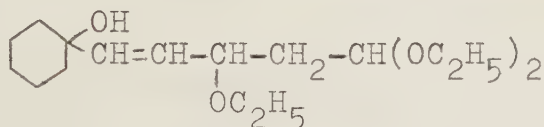
Analyse: C₁₅H₁₆O₄N₄ Tr. %: 51,27 H 4,12 N 15,85

DIETHOXY-1,1 METHYL-4 HYDROXY-4 PENTYNE-2.

On opère comme pour le diéthoxy-1,1 (hydroxy-1' cyclohexyl)-3 propyne-2, avec 60 g (0,3 mole) de dichloro-1,1 diéthoxy-3,3 propène-1, 27,6 g (1,2 mole) de sodium, 17,4 g (0,3 mole) d'acétone anhydre et 200 cm³ d'éther anhydre. On chauffe à reflux pendant 2 h pour faire le dérivé sodé et 2 h pour la condensation. On distille 27 g (Rdt: 48%) d'acétal attendu.

Eb₁₀: 112-114°; n_D^{20,5}: 1,4436.

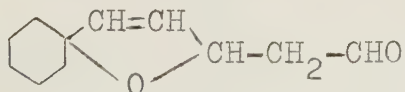
Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ Calc. %: C 64,49 H 9,74
Tr. 64,85 9,45

TRIETHOXY-1,1,3 (HYDROXY-1' CYCLOHEXYL)-5 PENTENE-4.

On dissout 25 g (0,083 mole) de triéthoxy-1,1,3 (hydroxy-1' cyclohexyl)-5 pentyne-4 dans 100 cm³ d'éther de pétrole (Eb: 100-120°); on y ajoute 2 g de catalyseur Lindlar. On arrête l'hydrogénation quand on a absorbé 2 l d'hydrogène (quantité théorique: 1,86 l à 0° sous 760 mm de mercure). Après avoir filtré et évaporé l'éther de pétrole, on distille 23 g (Rdt: 92%) de triéthoxy-1,1,3 (hydroxy-1' cyclohexyl)-5 pentène-4.

Eb_{0,06}: 99-100°; n_D^{24°}: 1,4672.

Analyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_4$ Calc. %: C 67,96 H 10,74
Tr. 68,10 10,48

PENTAMETHYLENE-2,2 FORMYL METHYL-5 DIHYDRO-2,5 FURANNE.

On opère comme pour les hydrolyses d'acétal-éther, avec

23 g (0,077 mole) de triéthoxy-1,1,3 (hydroxy-1' cyclohexyl)-5 pentène-4, 50 cm³ d'acide acétique à 75% et 1 g d'acétate de sodium cristallisé. On obtient par distillation 9,5 g (Rdt:69%) d'aldéhyde: liquide incolore. Eb_{0,1}: 61°; n_D^{22,5}: 1,4810.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 209,5 m μ , ϵ : 3200

Spectre IR: pas de bande OH vers 3500 cm⁻¹

bande à 1730 cm⁻¹ (forte) attribuable à >C=O
(aldéhyde non conjugué)

Analyse:	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	Calc. %:	C 73,29	H 8,94
		Tr.	73,25	9,09

Semicarbazone: après plusieurs recristallisations dans le mélange méthanol-eau, elle a été obtenue sous forme de cristaux blancs. F: 120-121°.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 230-231 m μ , ϵ : 12900.

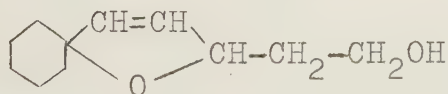
Analyse:	C ₁₂ H ₁₉ O ₂ N ₃	Calc. %:	C 60,73	H 8,07	N 17,71
		Tr.	60,70	8,18	17,74.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone: en traitant l'aldéhyde par le réactif de dinitro-2,4 phénylhydrazine, on obtient un précipité rouge foncé que l'on filtre sur silice dans le chloroforme. Après plusieurs recristallisations dans le mélange chloroforme-méthanol, on obtient des cristaux rouge foncé qui sont des cristaux de dinitro-2,4 phénylhydrazone du (cyclohexène-1' yl)-5 pentadiène-2,4 al-1. F: 206°. (non abaissé avec la 2,4-DNP du (cyclohexène-1' yl)-5 pentadiène-2,4 al-1.)

Spectre UV (chloroforme): $\lambda_{\max}$: 326 m μ , ϵ : 18600

$\lambda_{\max}$: 407,5 m μ , ϵ : 40900

PENTAMETHYLENE-2,2 (HYDROXY-2' ETHYL)-5 DIHYDRO-2,5 FURANNE.



C₁₁H₁₈O₂: 182,25.

A 800 mg (0,021 mole) de HLA mis en suspension dans 50 cm³

d'éther anhydre refroidi par un bain de glace, on ajoute

7,5 g (0,0416 mole) de pentaméthylène-2,2 formyl méthyl-5 dihydro-2,5 furanne dissous dans 50 cm³ d'éther anhydre. Quand l'addition est terminée, on chauffe à reflux pendant 3 h. On détruit l'excès d'hydrure par de l'eau, on filtre et on sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir évaporé l'éther, on distille 4 g (Rdt: 53%) de l'alcool attendu.

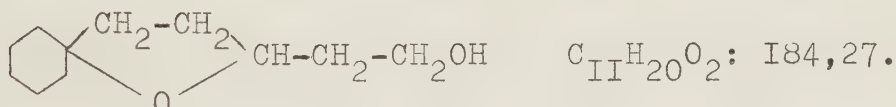
Eb_{0,04}: 73°; n_D²³: 1,4874.

Spectre UV (alcool): λ_{max}: 210 mμ, ε: 3300.

Spectre IR: bande à 3500 cm⁻¹ (forte) attribuable à OH
bande à 1640 cm⁻¹ (faible) ---- à la double liaison.

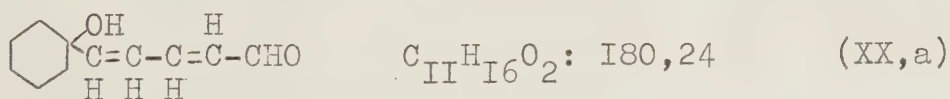
Analyse: C₁₁H₁₈O₂ Calc. %: C 72,49 H 9,96
Tr. 72,66 9,94.

PENTAMETHYLENE-2,2 (HYDROXY-2' ETHYL)-5 TETRAHYDROFURANNE.



On dissout 520 mg (0,0028 mole) de pentaméthylène-2,2 (hydroxy-2' éthyl)-5 dihydrofuranne dans 10 cm³ d'éthanol à 95% contenant 100 mg de catalyseur d'Adams préalablement réduit. On absorbe 70 cm³ d'hydrogène (0,0031 mole). L'alcool de départ contient une seule double liaison. (Quantité théorique pour une double liaison: 63 cm³)

(HYDROXY-1' CYCLOHEXYL)-5 PENTADIENE-2(TRANS), 4(CIS) AL-I.



On dissout 10,5 g (0,059 mole) de (hydroxy-1' cyclohexyl)-5 pentène-2 yne-4 al-I dans 100 cm³ d'acétate d'éthyle; on y ajoute 3,5 g de catalyseur de Lindlar. On arrête l'hydrogénation quand on a absorbé 1,4 l d'hydrogène (quantité théorique: 1,32 l

à 0° sous 760 mm de mercure). Après avoir filtré et évaporé l'acétate d'éthyle, on distille 7,1 g (Rdt: 67%) d'aldéhyde attendu (liquide jaune pâle, brunissant assez rapidement).

Eb_{0,04}: 98-100°; n_D^{24} : 1,5383.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 276 m μ , ϵ : 14500.

Analyse:	$C_{11}H_{16}O_2$	Calc. %:	C 73,29	H 8,94
		Tr.	73,03	8,67

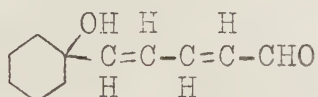
Semicarbazone: après plusieurs recristallisations dans le méthanol, elle a été obtenue sous forme de fines aiguilles blanches. F: 212-214°.

Spectre UV (alcool): inflexion: 287 m μ , ϵ : 25200
 $\lambda_{\max}$: 297,5 m μ , ϵ : 34900
 $\lambda_{\max}$: 310 m μ , ϵ : 29000.

Analyse:	$C_{12}H_{19}O_2N_3$	Calc. %:	C 60,73	H 8,07	N 17,71
		Tr.	60,50	7,84	17,51.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone: même résultat que celui obtenu avec le pentaméthylène-2,2 formyl méthyl-5 dihydro-2,5 furanne.

(HYDROXY-1' CYCLOHEXYL)-5 PENTADIENE-2 (TRANS),4 (TRANS) AL-I.



$C_{11}H_{16}O_2$: 180,24 (XX,b)

On dissout 2,5 g d'hydroxy-aldéhyde cis-trans (XX,a) dans 60 cm³ d'éther isopropylique contenant 300 mg d'iode. On abandonne le mélange à la température ordinaire, à l'obscurité, pendant 40 h. Ensuite, on lave le milieu réactionnel avec une solution de thiosulfate de sodium (80 g/l). On sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir évaporé l'éther isopropylique on obtient une huile que l'on filtre sur alumine dans le mélange éther-éther de pétrole (Eb: 35-55°) (3-20)

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 274 m μ , ϵ : 10400.

Semicarbazone: après plusieurs recristallisations dans le

méthanol, elle a été obtenue sous forme de cristaux blancs.
F: 163°.

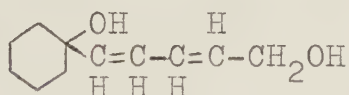
Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 295 m μ , ϵ : 48000
 $\lambda_{\max}$: 305 m μ , ϵ : 41200

Analyse: cette semicarbazone cristallise avec 1 molécule d'eau

$C_{12}H_{21}O_3N_3$	Calc. %:	C 56,45	H 8,29	N 16,46
	Tr.	56,79	8,01	16,58.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone: en opérant comme pour l'aldéhyde (XX,a), on obtient la même dinitro-2,4 phénylhydrazone F: 206°

(HYDROXY-I' CYCLOHEXYL)-5 PENTADIENE-2 (TRANS),4 (CIS) OL-I.



$C_{11}H_{18}O_2$: 182,25 (XXI,a)

A 10 g (0,055 mole) de (hydroxy-I' cyclohexyl)-5 pentadiène-2 (trans),4 (cis) al-I dissous dans 200 cm³ de méthanol anhydre et 20 cm³ d'eau, on ajoute par petites portions 12 g (0,22 mole) de borohydrure de potassium. On agite le milieu réactionnel pendant une nuit. On évapore la majeure partie du méthanol on ajoute de l'éther et de l'acide sulfurique 2N. La phase éthérée est lavée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. On sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir évaporé les solvants, on distille 7 g (Rdt: 70%) du diol attendu. Eb_{0,03}: 117-120°; $n_D^{22,5}$: 1,5220.

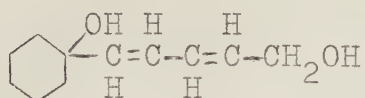
Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 234 m μ , ϵ : 13100.

Analyse:	$C_{11}H_{18}O_2$	Calc. %:	C 72,49	H 9,96
		Tr.	72,78	9,85.

Mono-paraphénylazobenzoate: on opère comme pour le mono paraphénylazobenzoate du (hydroxy-I' cyclohexyl)-5 pentène-2 yne-4 ol-I. On obtient une huile qui cristallise très difficilement dans l'éther de pétrole (Eb: 35-55°). F: 62-65°

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 231 m μ , ϵ : 16000
 $\lambda_{\max}$: 324 m μ , ϵ : 25600.

(HYDROXY-I' CYCLOHEXYL)-5 PENTADIENE-2 (TRANS), 4 (TRANS) OL-I.



$C_{11}H_{18}O_2$: 182,25 (XXI,b)

A 500 mg de HLA mis en suspension dans 50 cm³ de THF anhydre, on ajoute goutte à goutte 5 g (0,0278 mole) de (hydroxy-1' cyclohexyl)-5 pentène-2 yne-4 ol-I dissous dans 50 cm³ de THF anhydre. Le milieu réactionnel est portée à reflux pendant 3 h 1/2 et est hydrolysé avec une solution saturée de chlorure d'ammonium. On sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir évaporé les solvants, on distille 2,5 g (Rdt: 50%) de diol attendu. Eb_{0,04}: 108-109° (liquide incolore très visqueux)

Spectre UV (alcool): λ_{max} : 230 m μ , ϵ : 11100

inflexion: 237 m μ , ϵ : 9900.

(500 mg de HLA: 0,0134 mole)

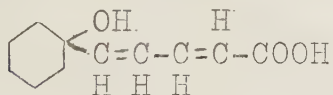
Analyse:	$C_{11}H_{18}O_2$	Calc. %:	C 72,49	H 9,96
		Tr.	72,72	9,80.

Mono paraphénylazobenzoate: comme précédemment, on obtient une huile qui cristallise très difficilement dans l'éther de pétrole (Eb: 35-55°) F: 53-56°. Par mélange avec le mono paraphénylazobenzoate du diol cis-trans (XXI,a) le point de fusion est abaissé (F: 50-51°)

Spectre UV (alcool): λ_{max} : 231 m μ , ϵ : 22700

λ_{max} : 324 m μ , ϵ : 24300.

(HYDROXY-I' CYCLOHEXYL)-5 PENTADIENE-2(TRANS),4(CIS) OIQUE-I.



$C_{11}H_{16}O_2$: 180,24 (XXII,a)

On opère comme précédemment avec 1 g (0,0055 mole) de (hydroxy-1' cyclohexyl)-5 pentadiène-2(trans),4(cis) ol-I, 1,8 g (0,010 mole) de nitrate d'argent et 600 mg (0,015 mole) de soude. On obtient 670 mg d'acide sous forme d'huile jaune foncé

que l'on filtre sur silice avec comme éluant un mélange éther-benzène (I-2). On obtient une huile jaune pâle.

Spectre UV (alcool): inflexion: 250 m μ , ϵ : 5000

$\lambda_{\max}$: 255,5 m μ , ϵ : 5300.

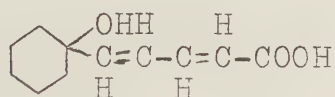
Sel de S-benzyl-iso-thiouronium: après plusieurs recristallisations dans le mélange méthanol-eau, on obtient des cristaux blancs. F: 132-133°.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 219 m μ , ϵ : 11200

inflexion: 235 m μ , ϵ : 6600

Analyse:	$C_{19}H_{26}O_3N_2S$	Calc. %:	C 62,96	H 7,23	N 7,73
		Tr.	63,19	6,95	7,75.

(HYDROXY-I' CYCLOHEXYL)-5 PENTADIENE-2(TRANS),4(TRANS) OIQUE-I.

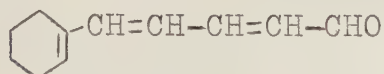


$C_{11}H_{16}O_2$: 180,24 (XXII,b)

On opère comme précédemment avec 1 g (0,055 mole) de (hydroxy-I' cyclohexyl)-5 pentadiène-2(trans),4(trans) al-I, 1,8 g (0,010 mole) de nitrate d'argent et 600 mg (0,015 mole) de soude. On obtient 700 mg d'acide sous forme d'huile jaune foncé que l'on filtre sur silice avec comme éluant un mélange éther-benzène (I-2). On obtient une huile jaune pâle.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 258 m μ , ϵ : 12800

- D -

(CYCLOHEXENE-1' YL)-5 PENTADIENE-2,4 AL-I.C₁₁H₁₄O: 162,22. (XXIII)

On dissout 10 g de (cyclohexène-1' yl)-5 pentène-2 yne-4 al-I dans 400 cm³ de méthanol. On ajoute 1,5 g de palladium sur charbon à 5% et 15 gouttes de quinoléine. On arrête l'hydrogénation quand on a absorbé 1700 cm³. On obtient par distillation 7,2 g (Rdt: 72%) d'aldéhyde attendu. (liquide jaune pâle, brunissant très rapidement). Eb_{0,02}: 98-102°; n_D²⁵: 1,5710

Spectre UV (alcool): λ_{max}: 313 mμ, ε: 14700λ_{max}: 325 mμ, ε: 14800.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone: elle a été obtenue après filtration sur silice dans le chloroforme, puis plusieurs recristallisations dans le mélange chloroforme-méthanol, sous forme de cristaux rouge foncé. F: 206°

Spectre UV (chloroforme): λ_{max}: 328 mμ, ε: 19500λ_{max}: 408 mμ, ε: 39800

Analyse: C₁₇H₁₈O₄N₄ Calc. %: C 59,64 H 5,30 N 16,37
Tr. 59,80 5,37 16,19.

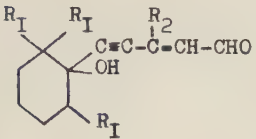
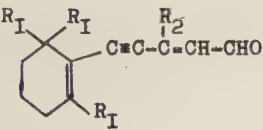
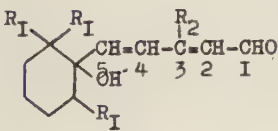
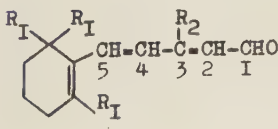
Semicarbazone: après plusieurs recristallisations dans le méthanol, elle a été obtenue sous forme de cristaux blancs.

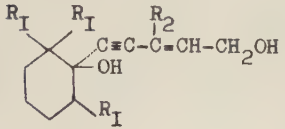
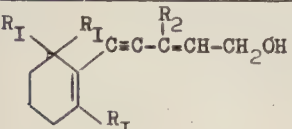
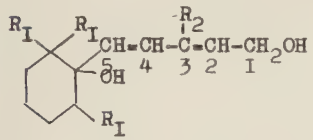
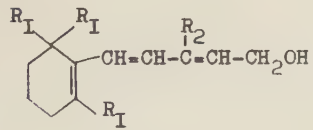
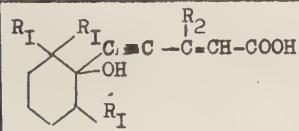
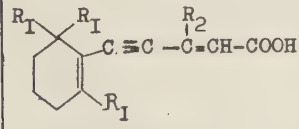
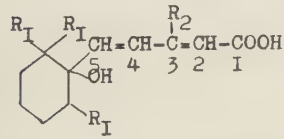
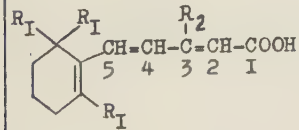
F: 210° (décomposition) (la température de fusion dépend de la vitesse du chauffage et de la température à laquelle on met le tube contenant la semicarbazone)

Spectre UV (alcool): inflexion: 309 mμ, ε: 42200

λ_{max}: 322 mμ, ε: 62300λ_{max}: 336,5mμ, ε: 58100.

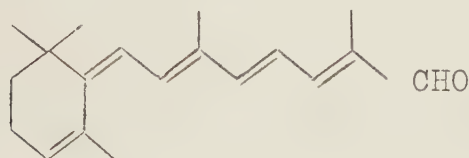
Analyse: C₁₂H₁₇ON₃ Calc. %: C 65,72 H 7,81 N 19,16
Tr. 65,80 7,89 19,16.

	$R_1=R_2=H$	$R_1=H \quad R_2=CH_3$	$R_1=R_2=CH_3$
	270 mμ (15800) S.C. F: 146-147° 294 mμ (42700) 304 mμ (39800)		A 275 mμ (14000) S.C.IH ₂ O F: 137° 295 mμ (28400) B 275 mμ (14100) S.C. F: 181-183° 295 mμ (29100) Réf.(60)
	318 mμ (8600) 2,4-DNP F: 205°5-206° 393 mμ (42300) S.C. F: 207-208° 316 mμ (40900) 331 mμ (34800)	223 mμ (14000) 281 mμ (10500) 314 mμ (14000) 2,4-DNP F: 161° 395 mμ (39000) S.C. F: 200° 313 mμ (29000) Réf.(61)	225 mμ (12000) 314 mμ (15700) 328 mμ (14200) 2,4-DNP F: 144-145° 265 mμ (16600) 329 mμ (10800) 395 mμ (34400) S.C. F: 197-197°5 240 mμ (14600) 318 mμ (26600) Réf.(60)
	2-trans 4-cis 276 mμ (14500) S.C. F: 212-214° 287 mμ (25200)* 297,5mμ (34900) 310 mμ (29000) 2-trans 4-trans 274 mμ (10400) S.C.IH ₂ O F: 163° 295 mμ (48000) 305 mμ (41200)*		A F: 72-74° 285 mμ (21500) S.C. F; 158-160° 300 mμ (37000) B F: 103-104°5 285 mμ (19400) S.C. F: 110° 300 mμ (37900) Réf.(60)
	313 mμ (14700) 325 mμ (14800) 2,4-DNP F: 206° 328 mμ (19500) 408 mμ (39800) S.C. F: 210° 309 mμ (42200)* 322 mμ (62300) 336,5mμ (58100)	294 mμ (19000) 308 mμ (29000) 314 mμ (23500)* 324 mμ (24000) 2,4-DNP F: 211° 415 mμ (41500) S.C. F: 201° 328 mμ (42000) 340 mμ (38000) Réf.(62)	2-cis 4-trans 266 mμ (9750) 321 mμ (11100) 2,4-DNP F: 193° 400 mμ (33800) S.C. F: 172-174° 316 mμ (29700) 2-trans 4-trans 273 mμ (11700) 326 mμ (15900) 2,4-DNP F: 198° 408 mμ (37000) S.C. F: 194-195° 323 mμ (35500) Réf.(63)

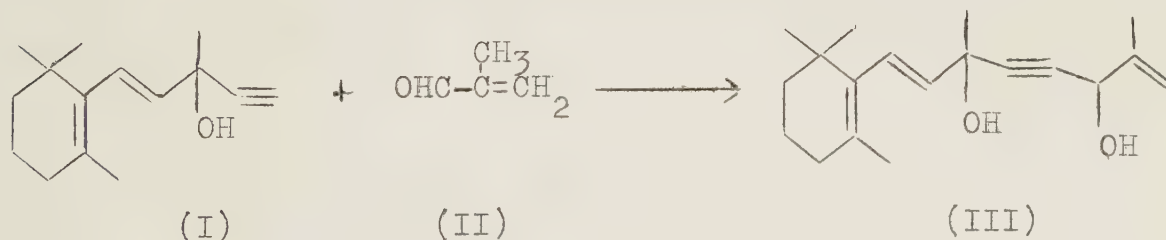
	$R_1=R_2=H$	$R_1=H \quad R_2=CH_3$	$R_1=R_2=CH_3$
	228 mμ (7300) 236 mμ*		A F: 75°5-76°5 228 mμ (14000) B F: 88°-89° 228 mμ (13000) Réf.(60)
	264,5mμ (11900) 275 mμ (9500)*	263 mμ (13700) Réf.(64)	271 mμ (16200) Réf.(60)
	2-trans 4-cis 234 mμ (13100) 2-trans 4-trans 230 mμ (11100) 237 mμ (9900)*		A 238 mμ (21600) B 238 mμ (21400) Réf.(60)
		261 mμ (29500)* 270 mμ (35500) 280 mμ (35500) Réf.(62)	2-cis 4-trans 240 mμ (10800) 266 mμ (12300) 2-trans 4-trans 237 mμ (13400) 259 mμ (13500) Réf.(63)
	F: 130-132° 255 mμ (19700)		
	F: 119-120° 298 mμ (16400)		
	2-trans 4-cis 250 mμ (5000)* 255,5mμ (5300) 2-trans 4-trans 258 mμ (12800)		
		F: 126° 304 mμ (29500) Réf.(62)	2-cis 4-trans F: 98°5-99°5 256 mμ (9600) 306 mμ (13000) 2-trans 4-trans F: 126-127° 258 mμ (12800) 297 mμ (14800) Réf.(63)

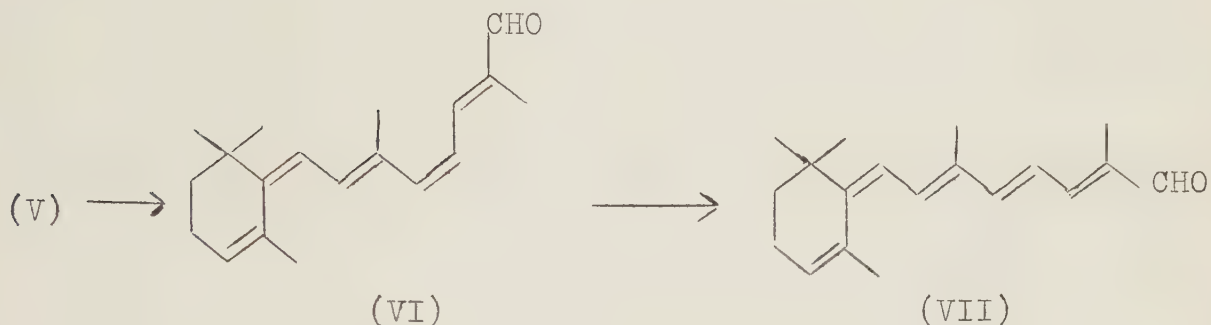
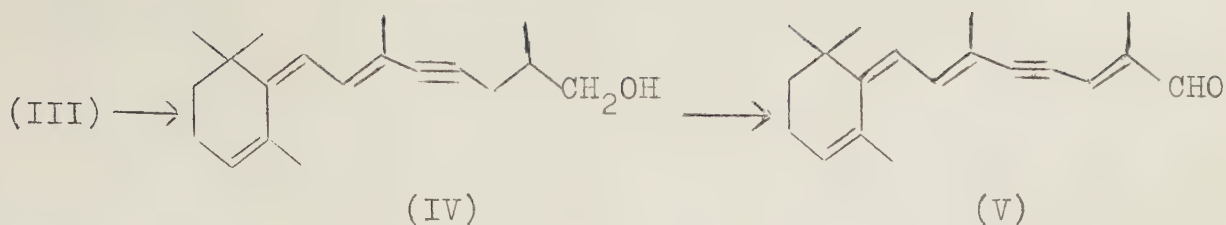
C H A P I T R E I V ---

SYNTHESE DE L'ALDEHYDE «RETRO-DEHYDRO C_{I9}» ---



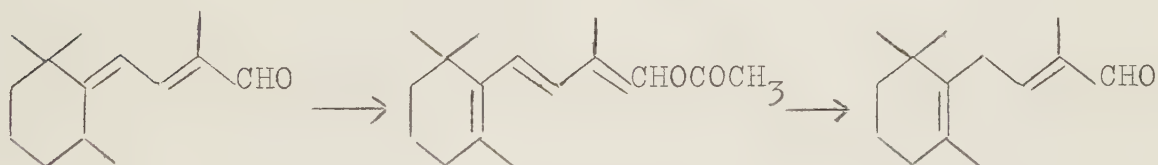
En 1955, Inhoffen et Raspé (79) ont fait la synthèse de l'aldéhyde de l'aldéhyde rétro déhydro C_{I9} à partir du méthyl-2 propène-2 al-I (II) et de l'hydroxy-3 méthyl-3 (triméthyl-2'; 6',6' cyclohexène)-5 pentène-4 yne-I (I). En chauffant le diol (III) dans le dioxanne avec de l'acide sulfurique dilué pendant 4 h à 70°, ils obtiennent l'alcool (IV) qui est oxydé avec du bioxyde de manganèse dans l'acétone en aldéhyde «rétro bisdéhydro C_{I9}» (V). Après filtration de sa solution benzénique sur alumine, l'aldéhyde cristallise par refroidissement à -40°. Par hydrogénation partielle avec le catalyseur de Lindlar, ils obtiennent l'aldéhyde «cis4-5 rétro déhydro C_{I9}» (VI) qui est isomérisé en présence d'iode en aldéhyde «rétro déhydro C_{I9}» (VII).





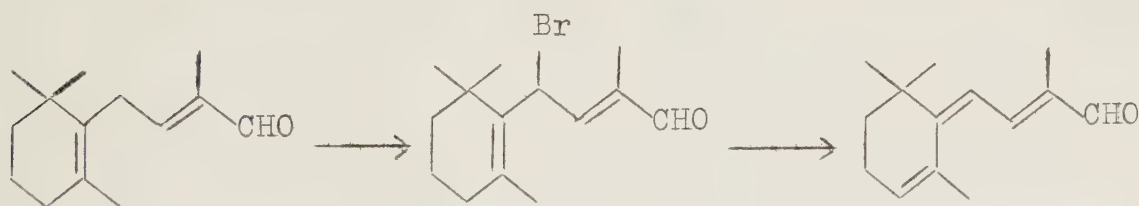
Isler et ses collaborateurs (7I) ont fait la synthèse de l'aldéhyde "rétro déhydro C₁₉" par différentes méthodes qui sont indiquées dans le tableau suivante.

Réaction du type I.



L'aldéhyde est traité à l'anhydride acétique et l'énolacétate ainsi formé est transformé en aldéhyde de la série "β"

Réaction du type II.

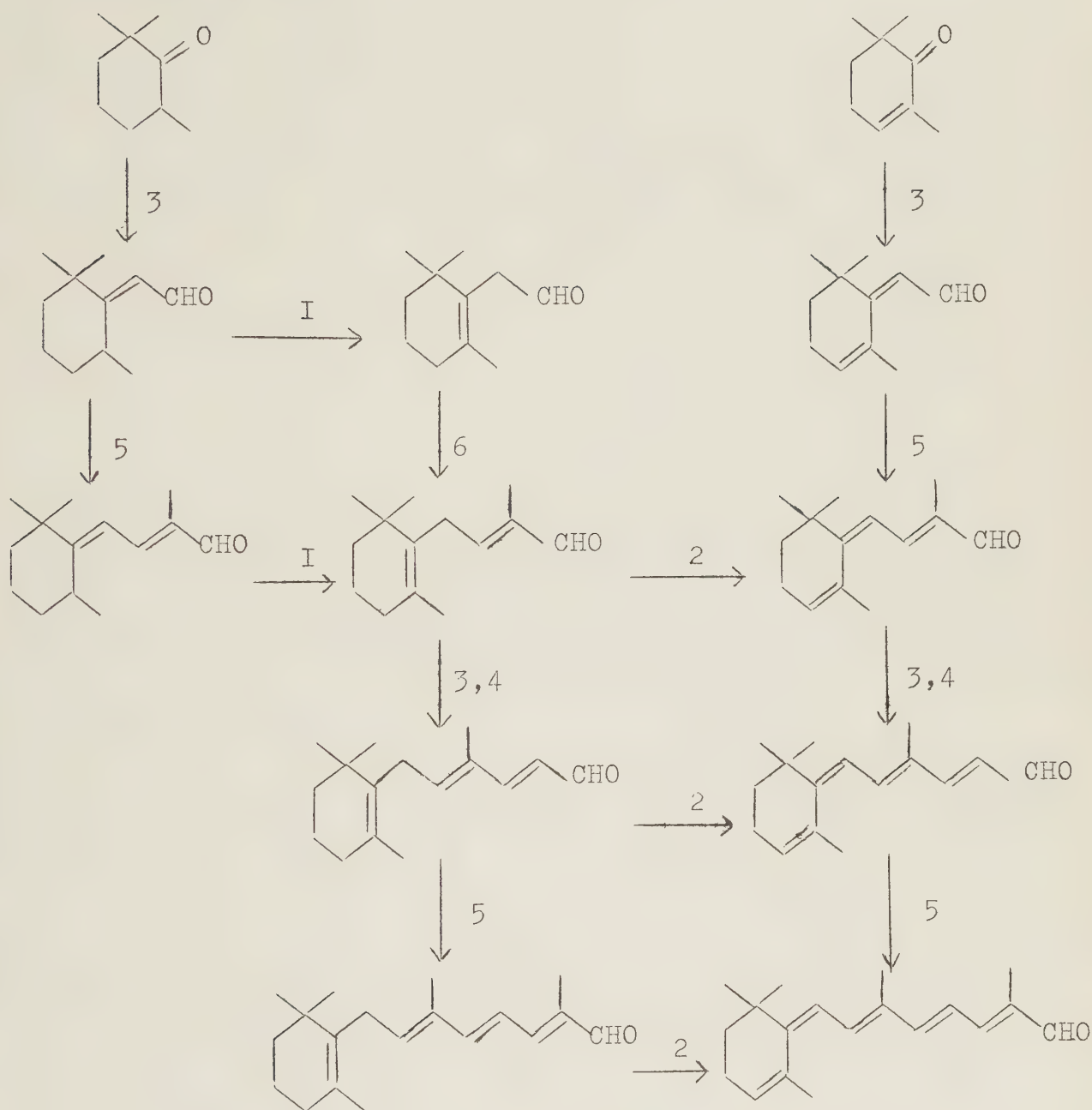


L'aldéhyde de la série "β" est bromé à l'aide du bromosuc-

Série «iso»

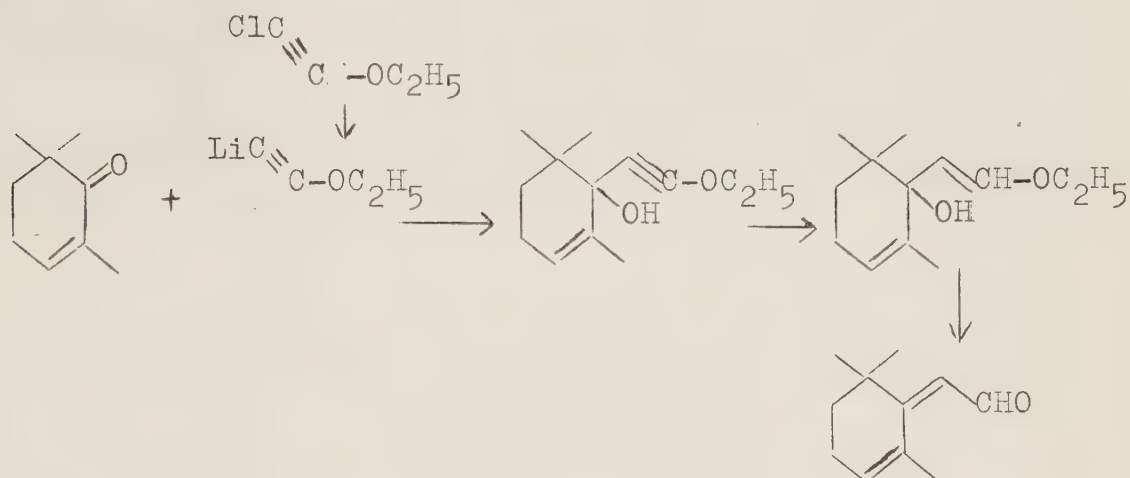
Série « β »

Série «déhydro rétro»



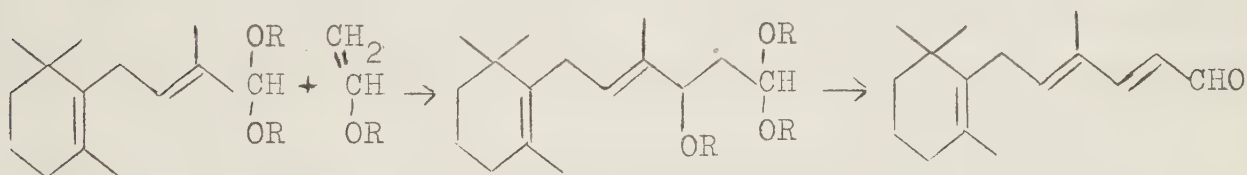
cinimide et le dérivé bromé ainsi formé, traité avec une base donne l'aldéhyde de la série "déhydro rétro".

Réaction du type 3.

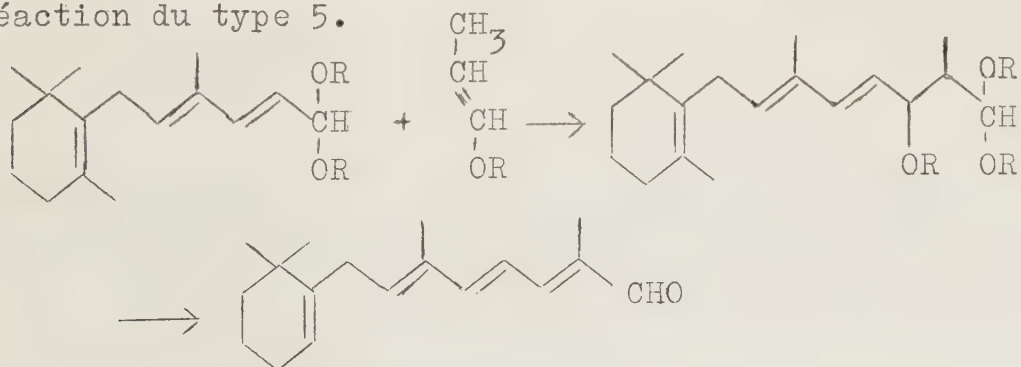


Le dérivé lithien est fait dans l'ammoniac liquide et est condensé avec la triméthylcyclohexanone. L'éther acétylénique obtenu est semihydrogéné avec le catalyseur de Lindlar et hydrolysé avec de l'acide en aldéhyde de la série "rétro déhydro".

Réaction du type 4.

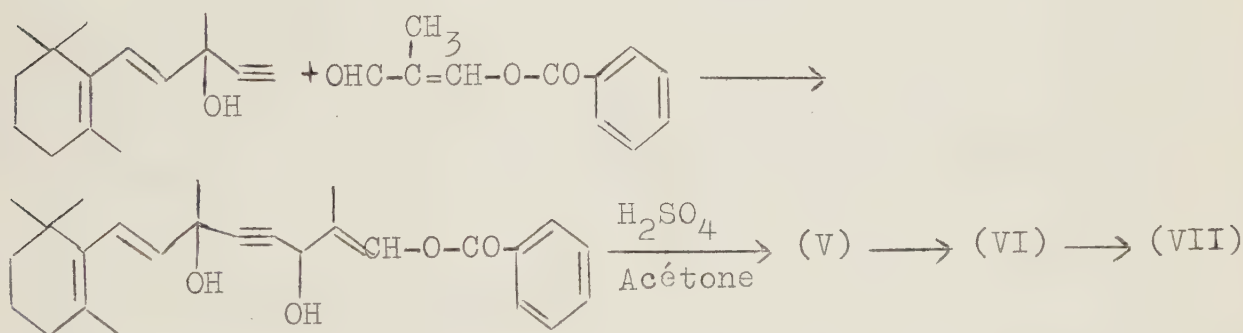


Réaction du type 5.

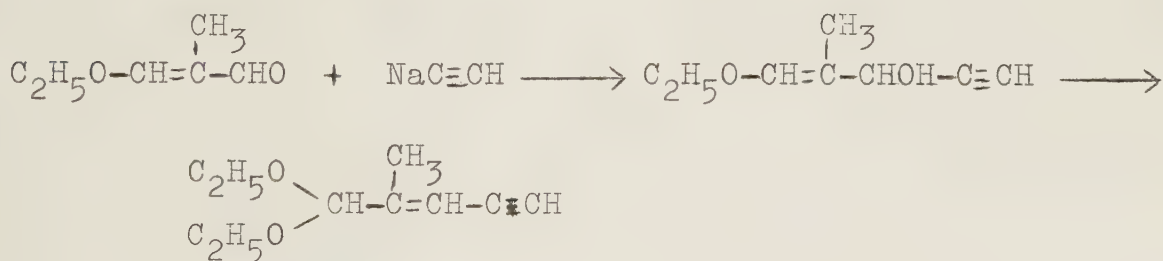


Les deux dernières réactions sont des additions d'acétal avec des éthers oxydes vinylique et propénylique.

Isler et Zeller dans un brevet (80) condensent l'hydroxy-3 méthyl-3 (triméthyl-2',6',6' cyclohexène)-5 pentène-4 yne-I avec un éther ou un ester du méthyl-2 hydroxy-3 propène-2 al-I pour donner un éther-I ou un ester-I du diméthyl-2,6 trihydroxy-I,3,6 (triméthyl-2',6',6' cyclohexène)-8 octadiène-I,7 yne-4. Ce dernier traité par un acide donne l'aldéhyde "rétro bisdéhydro C₁₉". Ils donnent l'exemple suivant:



Isler et ses collaborateurs (81) proposent un plan de synthèse de l'aldéhyde "rétro bisdéhydro C₁₉" à partir du diéthoxy-I I méthyl-2 pentène-2 yne-4 obtenu par action du dérivé monosodé de l'acétylène dans l'ammoniac liquide sur l'énol éther éthylique de CH₃-CH(CHO)₂.



Hoffmann-La Roche dans un brevet (70) fait la synthèse de l'aldéhyde "rétro déhydro C₁₉" suivant le schéma:

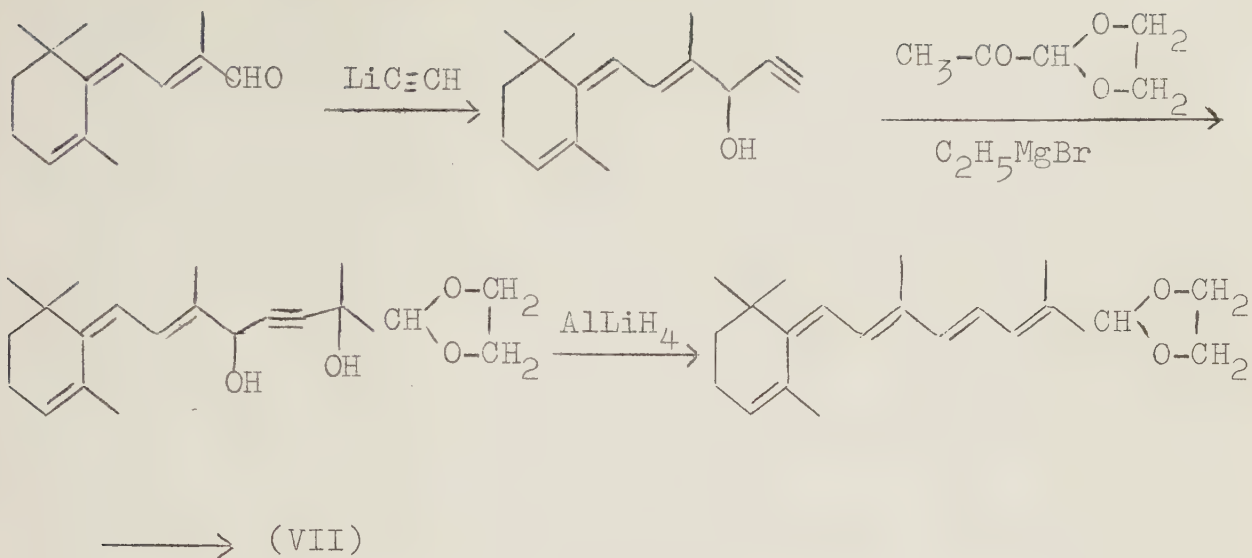
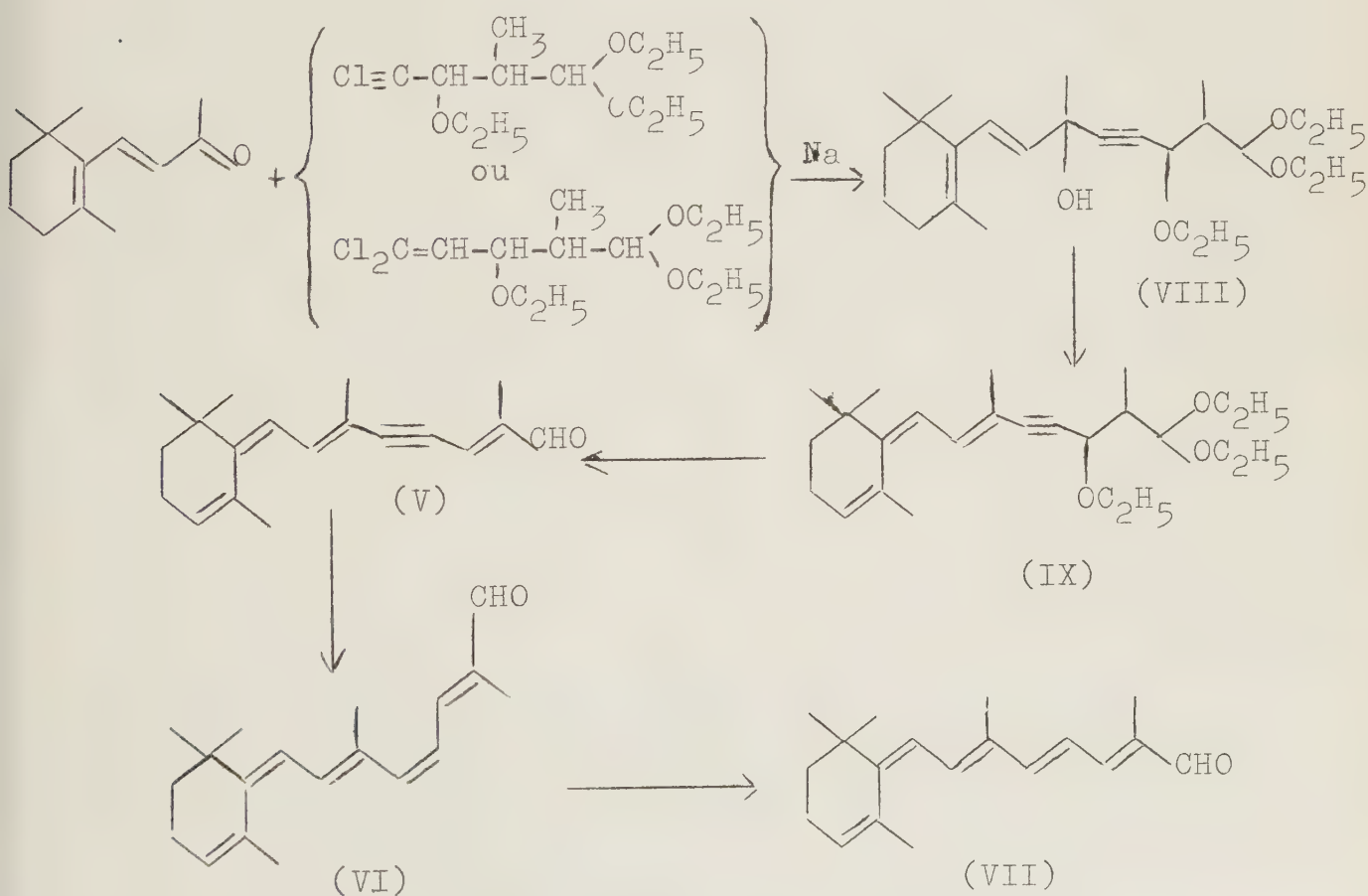
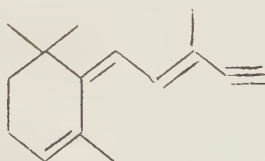


Schéma de synthèse de l'aldéhyde «rétro déhydro C₁₉»

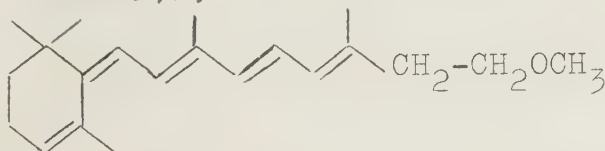


Nous avons fait le dérivé sodé du méthyl-4 triéthoxy-3,5,5 pentyne-I par action du sodium en poudre dans l'éther, soit sur le dichloro-I,1 méthyl-4 triéthoxy-3,5,5 pentène-I, soit sur le chloro-I méthyl-4 triéthoxy-3,5,5 pentyne-I. Dans les 2 cas, nous obtenons le triéthoxy-I,1,3 hydroxy-6 diméthyl-2,6 triméthyl-2',6',6' cyclohexène-I' yl)-8 octène-7 yne-4 (VIII) avec un rendement variant de 20 à 30%. Le rendement n'est pas très élevé, car la β -ionone se transforme en un produit de nature inconnue sous l'action du sodium. Au spectre IR il présente une bande forte à 1665 cm^{-1} et 2 bandes moyennes à 1600 et à 1585 cm^{-1} . Il absorbe en lumière ultra violette entre 265 et $320 \text{ m}\mu$ (palier avec 2 maximums peu prononcés vers 271 et $310 \text{ m}\mu$).

Nous avons essayé de déshydrater (VIII) par l'oxychlorure de phosphore dans la pyridine. Nous avons opéré selon la méthode donnée par Hamlet, Jones et Henbest (58) et celle donnée par Organic Syntheses (65). Après avoir ajouté le mélange oxychlorure de phosphore-pyridine dans la solution de (VIII) dans la pyridine, nous avons chauffé pendant $1/2 \text{ h}$ à $60-80^\circ$. Nous avons obtenu un produit qui présente au spectre UV des maximums d'absorption à $329,7$, 347 et $366 \text{ m}\mu$ et un point d'inflexion vers $317 \text{ m}\mu$ (figure I). Or ce système d'absorption ne correspond pas à celui du produit attendu (IX). (IX) doit avoir un système d'absorption analogue à celui du méthyl-3 (triméthyl-2',6',6' cyclohexène-2' ylidène)-5 pentène-3 yne-I.

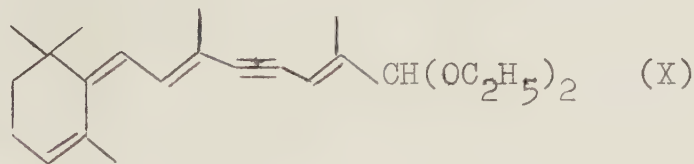


c'est à dire inflexions à 298 et $318 \text{ m}\mu$ et maximum à $307 \text{ m}\mu$ (82) Le produit obtenu présente le même système d'absorption que le diméthyl-3,7 méthoxy-I (triméthyl-2',6',6' cyclohexène-2' ylidène)-9 pentadiène-3,5,7:



maximums d'absorption à 333, 348 et 367 $m\mu$ (82).

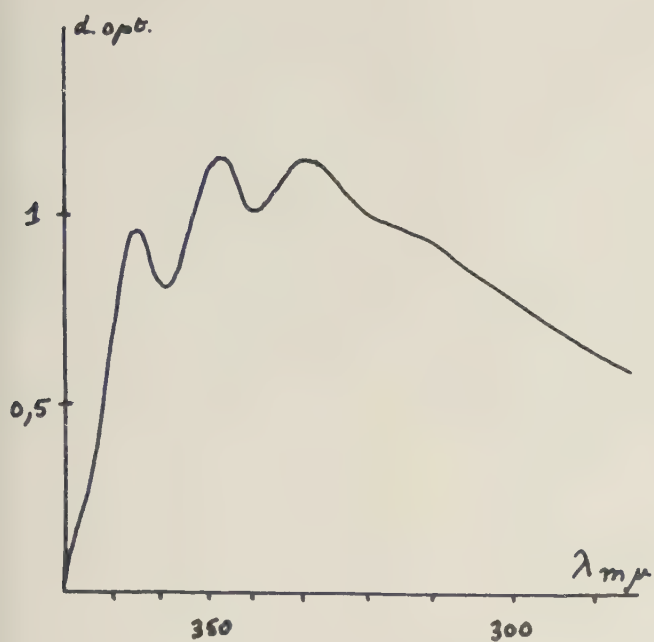
En déshydratant (VIII), nous avons enlevé une molécule d'alcool et obtenu l'acétal de l'aldéhyde «rétro bisdéhydro C_{19} » (X)



Cette hypothèse fut vérifiée par l'hydrolyse de cet acétal qui donna l'aldéhyde (V). Nous avons obtenu un produit qui présente 2 pics d'égale intensité à 270 et 377 $m\mu$. Nous n'avons pas pu déterminer les rendements de la déshydratation-désalcoylation et de l'hydrolyse car nous avons opéré sur une trentaine de mg de (VIII) et nous n'avons suivi le cours des opérations qu'en spectrographie ultraviolette.

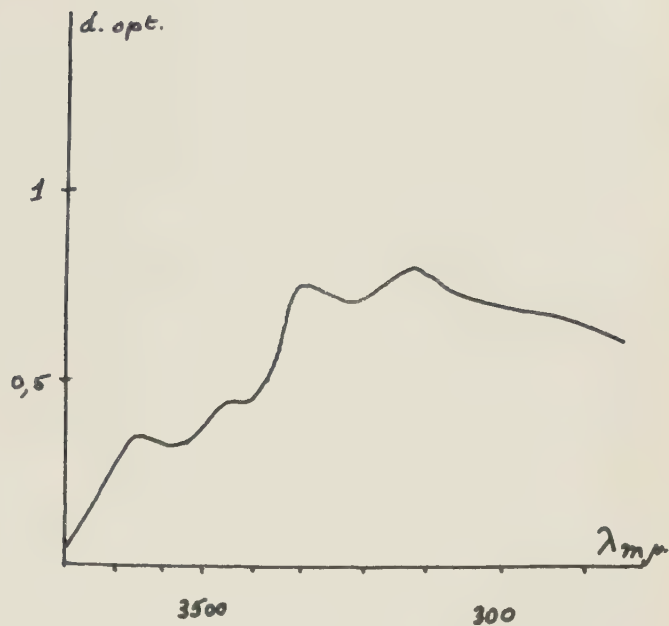
Pour obtenir (IX), nous avons opéré avec des conditions plus douces. Nous avons repris le mélange oxychlorure de phosphore-pyridine, mais nous n'avons pas chauffé le milieu réactionnel. Nous avons obtenu un produit qui présente au spectre UV des maximums à 312,4 , 328 , 345,1 et 366 $m\mu$ (figure 2). Sous ces conditions, nous devons avoir un mélange de (IX) et de (X). Nous nous sommes alors adressés à un autre agent déshydratant. Nous avons pris l'acide sulfurique à 5% dans le dioxanne, mélange qu'ont utilisé Inhoffen et Raspé (79) pour déshydrater le dihydroxy-3,6 diméthyl-2,6 (triméthyl-2',6',6' cyclohexène)-8 octadiène-1,7 yne-4 (III). Nous avons obtenu un produit qui au spectre UV présente 3 maximums d'absorption: 331,3 , 348,5 et 367 $m\mu$ (figure 3). En opérant à la température ordinaire, le produit obtenu présente un spectre UV différent: 3 maximums d'absorption à 303, 311 et 325 $m\mu$. Nous avons suivi la réaction par spectrographie ultraviolette. Le rendement en (IX) est maximum au bout d'une heure. Au delà d'une heure, les maximums d'absorption diminuent d'intensité et la courbe s'aplatit, ce qui correspond à une destruction de (IX) (figure 4)

Nous avons hydrolysé l'acétal-éther (IX) suivant la méthode employée par Isler (71). Après chromatographie sur alumine Merck et recristallisation dans l'éther de pétrole (Eb: 35-55°), on obtient des cristaux jaunes d'aldéhyde «rétro bisdéhydro C₁₉» (V) qui ne donnent pas de dépression au point de fusion mélange avec des cristaux authentiques aimablement fournis par H.H.Inhoffen. Le spectre IR de (V) est superposable à celui de l'aldéhyde authentique et il en est de même des spectres UV. (V) est transformé en (VII) selon la méthode utilisée par Inhoffen et Raspé. (V) est semihydrogéné en (VI) avec le catalyseur de Lindlar et (VI) est isomérisé en (VII) en présence d'iode. Le spectre UV de (VII) est identique au spectre UV de l'aldéhyde authentique aimablement fourni par H.H.Inhoffen.



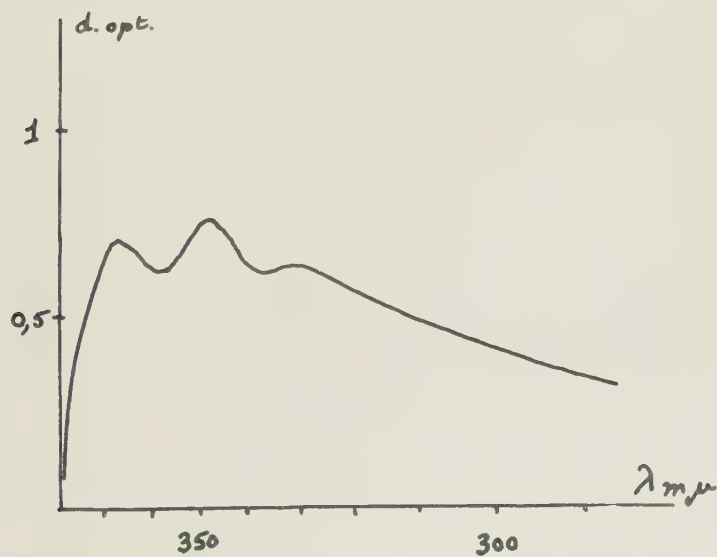
(VIII) + POCl_3 /Pyridine ($60-80^\circ$)

Figure 1



(VIII) + POCl_3 /Pyridine (κ. od.)

Figure 2



(VIII) + H_2SO_4 5%-Dioxanne ($90-100^\circ$)

Figure 3.





DESHYDRATATION DE

PAR SO_4H_2 1N DANS LE DIOXANE
(Température ordinaire)

0 Courbe de référence

1 1/4 heure

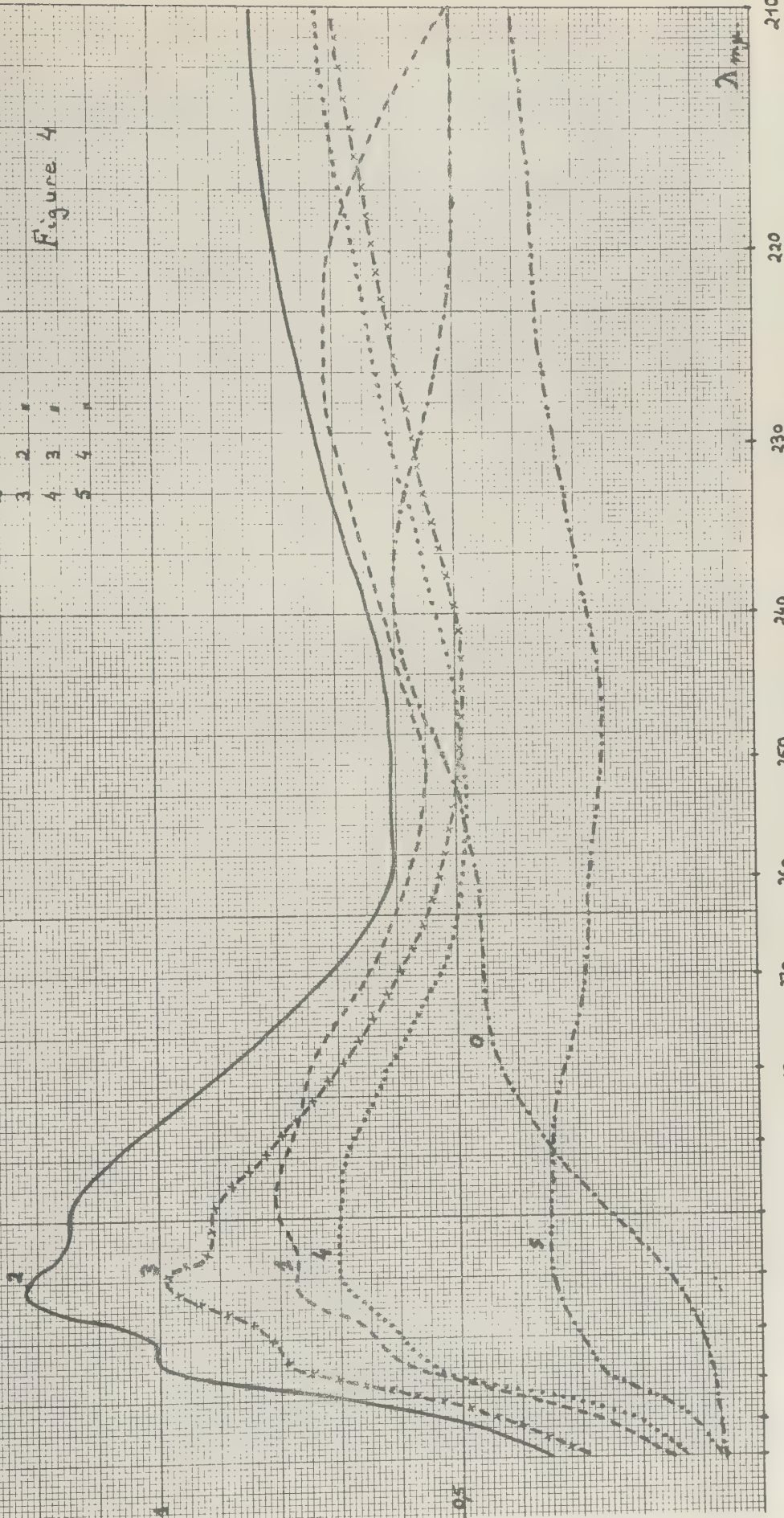
2 1 " "

3 2 " "

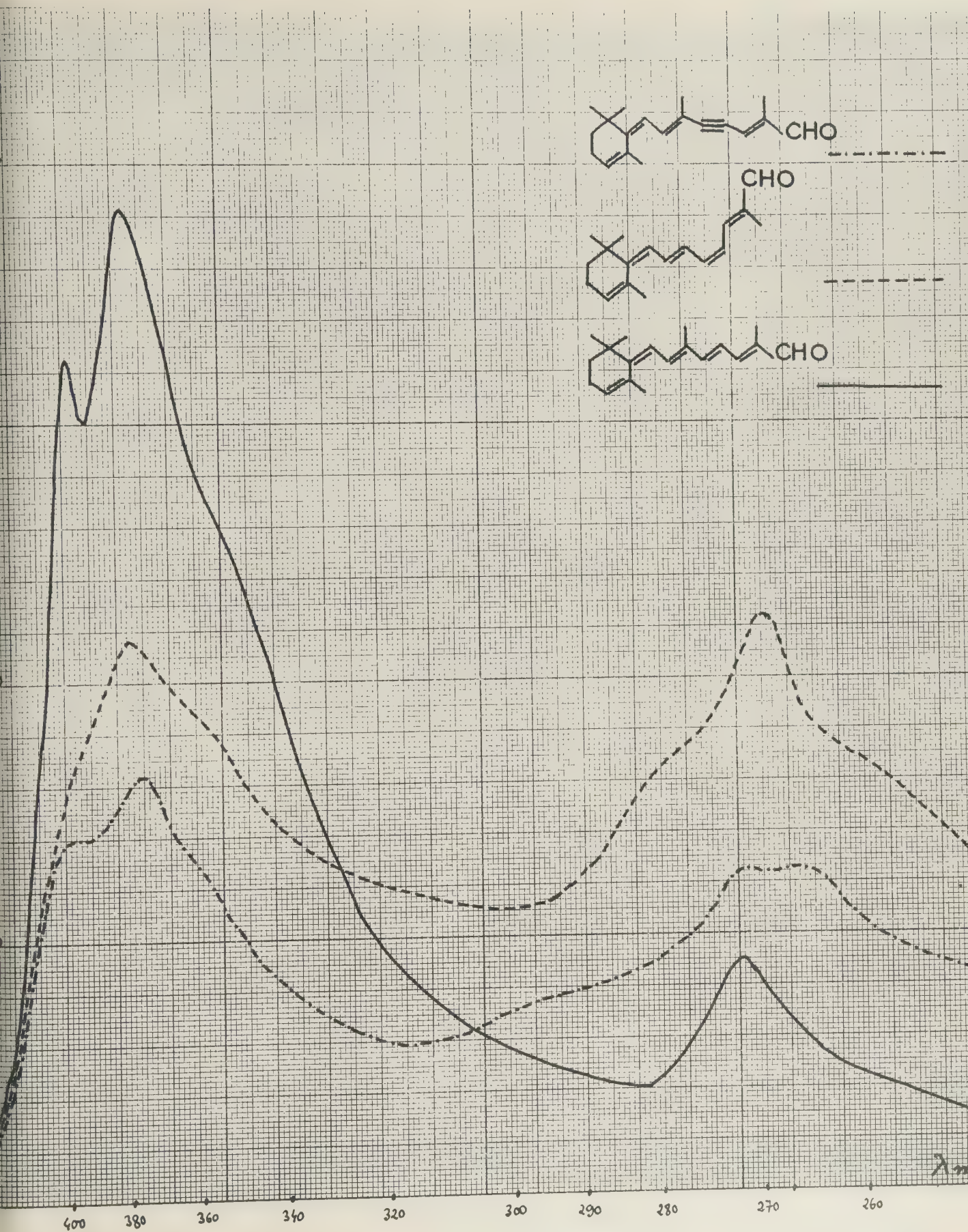
4 3 " "

5 4 " "

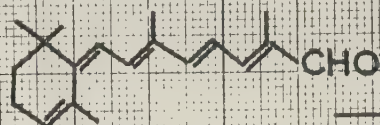
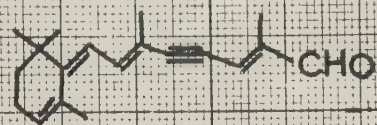
Figure 4



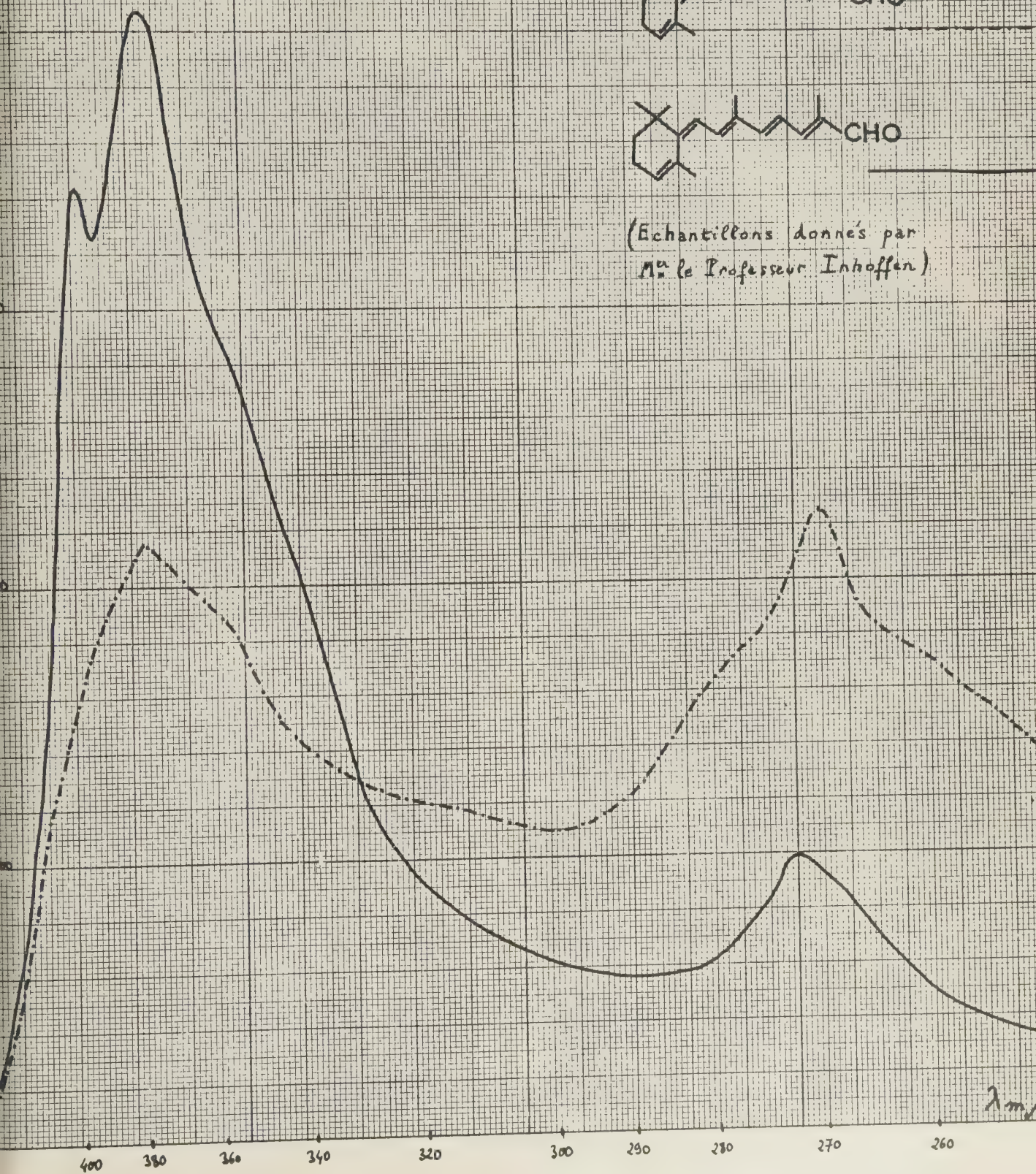


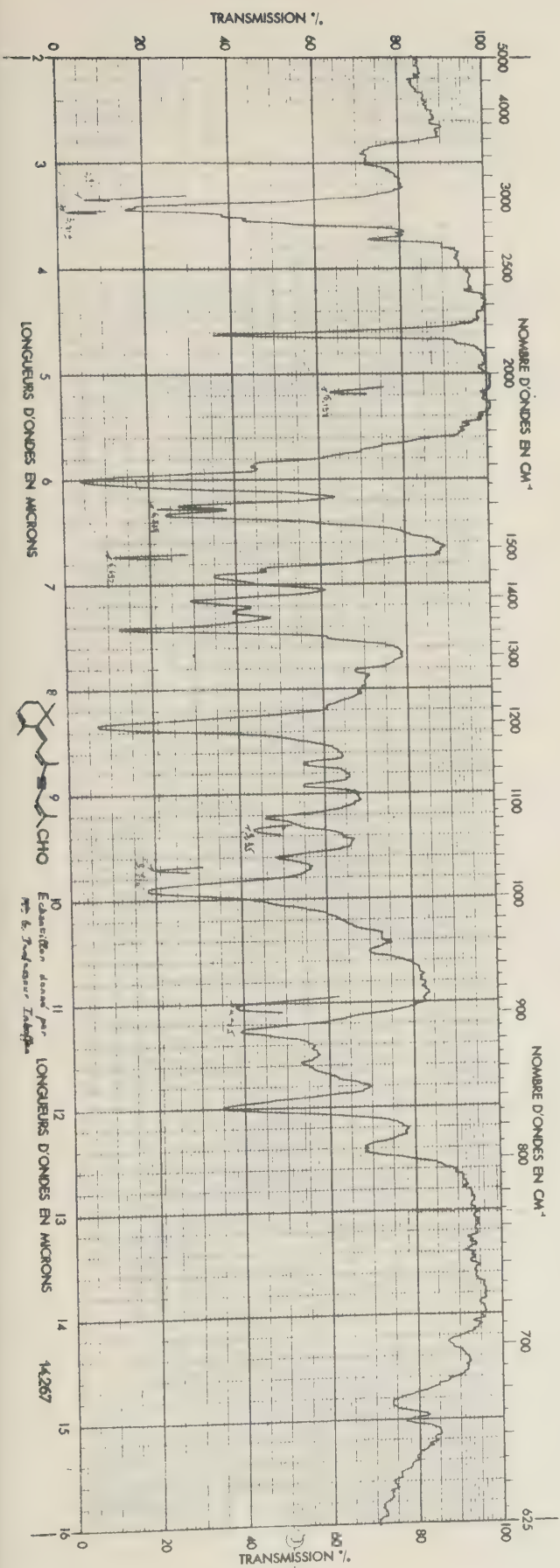
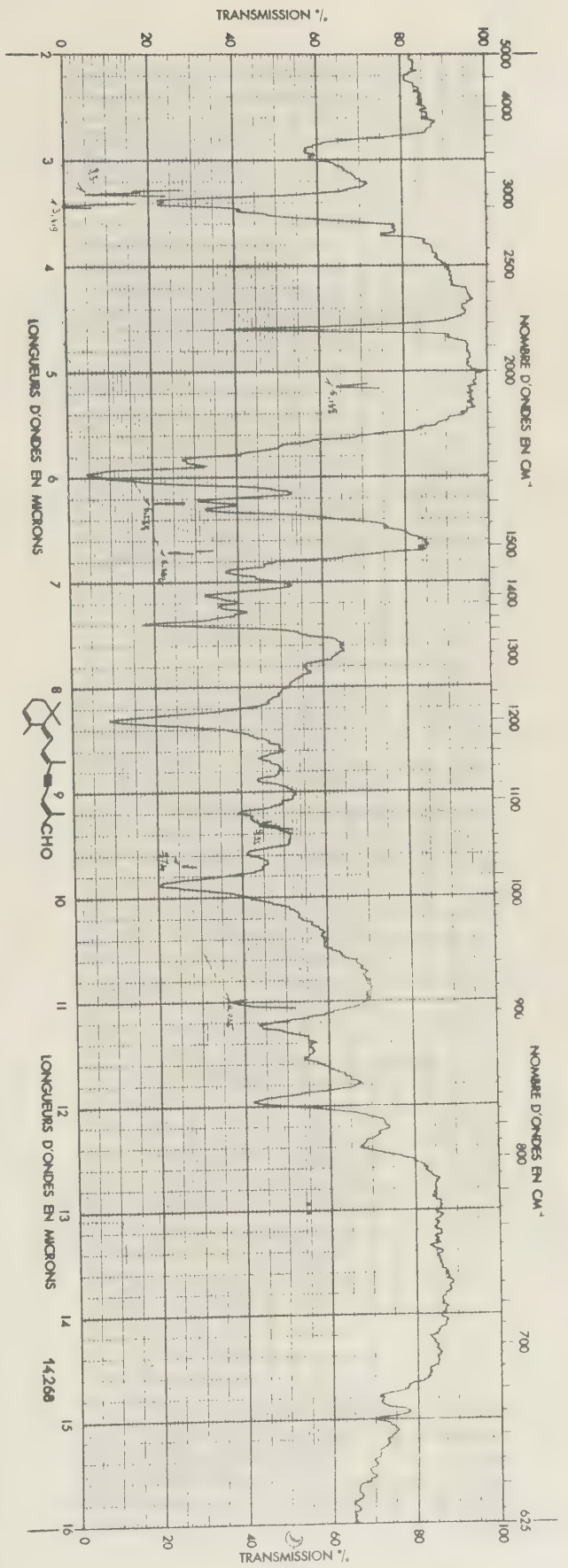






(Echantillons donnés par
M^{re} le Professeur Inhoffen)

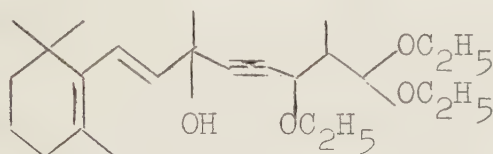




10
Echantillon donné par
M. G. Truchard, Toulouse

PARTIE EXPERIMENTALE

TRIETHOXY-1,1,3 HYDROXY-6 DIMETHYL-2,6 (TRIMETHYL-2',6',6' CYCLOHEXENE-1' YL)-8 OCTENE-7 YNE-4.



$C_{25}H_{42}O_4$: 406,59

1^{ère} méthode:

A 2,3 g (0,1 mole) de sodium finement pulvérisé, mis en suspension dans 40 cm³ d'éther anhydre à l'aide d'un vibromixer, on ajoute goutte à goutte 10 g (0,04 mole) de chloro-1 méthyl-4 triéthoxy-3,5,5 pentyne-1 de telle façon que l'on ait un doux reflux. Quand l'addition est terminée, on chauffe à reflux pendant 2 h. Le milieu réactionnel devient gris-jaune. Ensuite, on ajoute goutte à goutte 6 g (0,031 mole) de β -ionone de telle façon que l'on ait un doux reflux. Quand l'addition est terminée, on chauffe à reflux pendant 2 h. Le milieu réactionnel devient rouge. Après avoir refroidi ce dernier, on ajoute du méthanol pour détruire le sodium n'ayant pas réagi et on dissout le chlorure de sodium formé par de l'eau. On décante, on extrait la phase organique à l'éther et on sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir évaporé les solvants, on obtient 11,5 g d'huile que l'on chromatographie sur 300 g d'alumine Merck.

1^{er} éluant: éther de pétrole (Eb: 35-55°)

On isole 2,43 g de liquide qui est un mélange de méthyl-4 triéthoxy-3,5,5 pentyne-1 et de β -ionone

2^{ème} éluant: éther-éther de pétrole (Eb: 35-55°) (3-20)

On isole 2,7 g d'huile très visqueuse qui cristallise au



bout de plusieurs heures.

3^{ème} éluant: éther-éther de pétrole (Eb: 35-55°) (I-I).

On isole 3,9 g d'huile jaune très visqueuse qui est le produit cherché (Rdt: 30%)

Spectre IR: Bandes à 3400 cm^{-1} (moyenne) attribuable à OH
 1650 cm^{-1} (faible) --- aux doubles liaisons.
 1050-1100 cm^{-1} (forte) --- à la fonction acétal.

Spectre UV (alcool): λ_{max} : 240 m μ , ϵ : 6000
 inflexion: 266 m μ , ϵ : 4700.

Système de référence (82): hydroxy-3 méthyl-3 (triméthyl-2',6',6' cyclohexène-1' yl)-5 pentène-4 yne-1.

λ_{max} : 236 m μ , ϵ : 5800.

Le produit est rechromatographié sur alumine Merck avec un mélange éther-éther de pétrole (Eb: 35-55°) (I-I) comme éluant.

Analyse: $\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_4$ Calc. %: C 73,85 H 10,41
 Tr. 75,10 9,78

2^{ème} méthode:

On opère comme précédemment, avec 3,33 g (0,145 mole) de sodium, 20 cm^3 d'éther anhydre, 10 g (0,035 mole) de dichloro-1,1 triéthoxy-3,5,5 méthyl-4 pentène-1 et 6 g (0,031 mole) de β -ionone. On chauffe à reflux pendant 4 h pour faire le dérivé sodé et 1,5 h pour la condensation.

Après avoir évaporé les solvants, on obtient 15 g d'huile que l'on chromatographie sur 250 g d'alumine Merck (activité 2)

1^{er} éluant: on isole 2 g de liquide qui est un mélange de méthyl-4 triéthoxy-3,5,5 pentyne-1 et de β -ionone.

2^{ème}: éther-éther de pétrole (Eb: 35-55°) (3-20)

on isole 4,3 g d'huile très visqueuse qui cristallise au bout de plusieurs heures.

3^{ème} éluant: éther-éther de pétrole (Eb: 35-55°) (I-I).

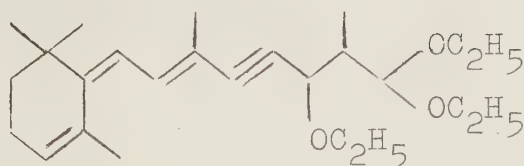
on isole 3,6 g d'huile jaune très visqueuse qui est le produit cherché. (Rdt: 28%)



Spectre IR: bandes à 3400 cm^{-1} (moyenne) attribuable à OH
 1650 cm^{-1} (faible) ---- aux doubles liaisons.
 $1050-1100\text{ cm}^{-1}$ (forte) --- à la fonction acétal.

Spectre UV (alcool): λ_{max} : 240 mμ, ε: 6000.

TRIETHOXY -1,1,3 DIMETHYL-2,6 (TRIMETHYL-2',6',6' CYCLOHEXENE-2' YLIDENE)-8 OCTENE-6 YNE-4.



$\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_3$: 388,57

a) Essais pour études spectrographiques:

44 mg de triéthoxy-1,1,3 hydroxy-6 diméthyl-2,6 (triméthyl-2',6',6' cyclohexène-1' yl)-8 octène-7 yne-4 sont dissous dans un mélange de 2 cm^3 de dioxanne et $0,9\text{ cm}^3$ d'acide sulfurique IN. On envoie un courant d'azote dans le milieu réactionnel et on le chauffe à reflux. A des intervalles de temps connus, on prélève à la pipette $0,1\text{ cm}^3$ de la solution que l'on jette sur 3 cm^3 d'eau. On extrait à l'éther. La phase éthérée est séchée sur carbonate de potassium anhydre. Après avoir évaporé les solvants, on dissout l'huile résiduelle dans 25 cm^3 d'alcool. La solution obtenue est placée dans la cuve d'un spectrophotomètre enregistreur Leres. On suit alors le rendement de la déshydratation par l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde du produit cherché. Les conditions choisies pour effectuer l'essai préparatif sont celles pour lesquelles l'intensité d'absorption aux longueurs d'onde du produit attendu est maximum.

b) Essai préparatif:

On agite par barbotage d'azote un mélange de 14,35 g de

triéthoxy-1,1,3 hydroxy-6 diméthyl-2,6 (triméthyl-2',6',6' cyclohexène-1' yl)-8 octène-7 yne-4, de 500 cm³ de dioxanne, de 184 cm³ d'acide sulfurique IN et d'une pointe de spatule d'hydroquinone, pendant 1 h à la température ^{ordinaire}. Ensuite, on jette le milieu réactionnel sur de l'eau, on extrait à l'éther. La phase étherée est lavée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium et on la sèche sur carbonate de potassium anhydre. Après avoir évaporé les solvants, on obtient une huile que l'on chromatographie sur 200 g d'alumine Merck (activité 2), avec comme éluant de l'éther de pétrole (Eb: 35-55°). On isole 10,5 g (Rdt: 77%) de produit cherché.

Spectre IR: bandes à 2200 cm⁻¹ (faible) attribuable à -C≡C-
 1600 cm⁻¹ (faible) } --- aux doubles
 1550 cm⁻¹ (faible) } liaisons conjuguées
 1100-1050 cm⁻¹ (forte) attribuable à la
 fonction acétal.

Spectre UV (alcool): $\lambda_{\max}$: 303 mμ, ε: 19900
 $\lambda_{\max}$: 311 mμ, ε: 24900
 $\lambda_{\max}$: 325 mμ, ε: 19900

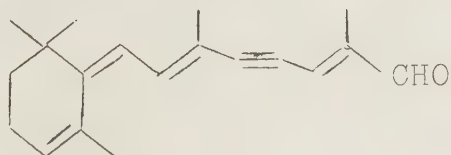
Système de référence (82): méthyl-3 (triméthyl-2',6',6' cyclohexène-2' ylidène)-5 pentène-3 yne-1.

inflexion: 298 mμ, ε: 26700
 $\lambda_{\max}$: 307 mμ, ε: 31300
 inflexion: 318 mμ, ε: 25000.

Le produit est rechromatographié sur alumine Merck avec de l'éther de pétrole (Eb: 35-55°) comme éluant

Analyse: C₂₅H₄₀O₃ Calc. %: C 77,27 H 10,38
 Tr. 76,02 10,38

DIMETHYL-2,6 (TRIMETHYL-2',6',6' CYCLOHEXENE-2' YLIDENE)-8 OCTADIENE-2,6 YNE-4 AL-1. (ALDEHYDE «BISDEHYDRO RETRO C₁₉»)



11,6 g de triéthoxy-1,1,3 diméthyl-2,6 (triméthyl-2',6',6' cyclohexène-2' ylidène)-8 octène-6 yne-4 sont dissous dans 40 cm³ d'acide acétique à 95% contenant 400 mg d'acétate de sodium. On ajoute quelques cristaux d'hydroquinone et on fait barbotter un courant d'azote dans le milieu réactionnel. On chauffe pendant 4 h à 100-105°. Ensuite, on verse dans l'eau, le mélange refroidi à la température ordinaire et on extrait la phase organique à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau, puis avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. On sèche sur sulfate de sodium anhydre. Après avoir évaporé les solvants, on obtient une huile brune que l'on chromatographie sur 200 g d'alumine Merck (activité 2) avec comme éluant de l'éther de pétrole (Eb: 35-55°). On isole 2,3 g d'huile qui cristallise. On dissout cette huile dans 10 cm³ d'éther de pétrole (Eb: 35-55°). On abandonne pendant 1 h la solution dans un bain acétone-carboglance à -40°. On obtient 1,2 g d'aldéhyde (cristaux jaunes) F: 55-56°. Une nouvelle recristallisation dans les mêmes conditions donne des cristaux fondant à 59-60°. L'aldéhyde ainsi préparé ne donne pas de dépression au point de fusion mélange avec un échantillon authentique (F: 59-60°) fourni par H.H.Inhoffen.

Spectre IR: bandes à 2180 cm⁻¹ (forte) attribuable à -C≡C-
 1720 cm⁻¹ (moyenne) } ---- à la fonction
 1670 cm⁻¹ (forte) } carbonyle
 1610 cm⁻¹ (moyenne) } attribuable aux dou-
 1590 cm⁻¹ } bles liaisons conjuguées

Le spectre IR de l'aldéhyde C₁₉ préparé ci-dessus est superposable à celui de l'aldéhyde donné par H.H.Inhoffen.

Nous remercions Monsieur le Professeur H.H.Inhoffen qui a bien voulu nous fournir un échantillon authentique d'aldéhyde «bisdéhydro rétro C₁₉».

Spectre UV (éther de pétrole Eb: 35-55°)

$\lambda_{\max}$: 270 m μ , ϵ : 28500

au Leres.

$\lambda_{\max}$: 380 m μ , ϵ : 21700

$\lambda_{\max}$: 269 m μ , ϵ : 20100

au Beckman enregistreur

$\lambda_{\max}$: 372 m μ , ϵ : 27500.

Spectre UV de l'échantillon authentique (éther de pétrole Eb: 35-55°)

$\lambda_{\max}$: 270 m μ , ϵ : 22600

au Leres.

$\lambda_{\max}$: 380 m μ , ϵ : 21500

$\lambda_{\max}$: 269 m μ , ϵ : 21500

au Beckman enregistreur.

$\lambda_{\max}$: 372 m μ , ϵ : 26500

La littérature indique:

(79) F: 62°. (80) F: 60-62°.

Spectre UV:

(79) $\lambda_{\max}$: 270 m μ , ϵ : 16200 éther de pétrole Eb: 40-60°

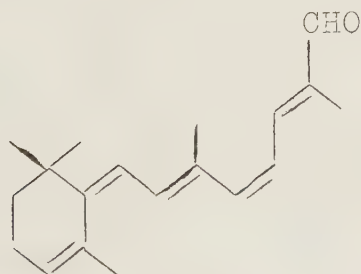
$\lambda_{\max}$: 375 m μ , ϵ : 26000

(80) $\lambda_{\max}$: 270 m μ , ϵ : 13540 éther de pétrole.

$\lambda_{\max}$: 374 m μ , ϵ : 30000

DIMETHYL-2,6 (TRIMETHYL-2',6',6' CYCLOHEXENE-2' YLIDENE)-8 OCTA-

TRIENE-2,4,6 AL-I. (CIS EN 4-5) (ALDEHYDE "DEHYDRO RETRO C₁₉ CIS")



C₁₉H₂₆O: 270,40

On opère selon la méthode de H.H.Inhoffen et G.Raspé (79).

On dissout 120 mg d'aldéhyde bisdéhydro rétro C₁₉ dans 5 cm³ de benzène déthiophéné, on y ajoute 60 mg de catalyseur de Lindlar(83). On arrête l'hydrogénation quand on a absorbé

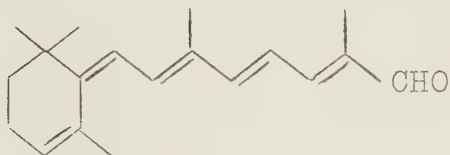
12 cm³ d'hydrogène (quantité théorique: 10 cm³ à 0° sous 760 mm de mercure). Après avoir filtré le milieu réactionnel, on évapore sous vide le benzène. On obtient une huile que l'on filtre sur alumine Merck avec comme éluant un mélange éther-éther de pétrole (Eb: 35-55°) (3-20). On isole 110 mg d'huile jaune. Spectre UV (éther de pétrole Eb: 35-55°)

$\lambda_{\max}$: 266 m μ , ϵ : 12300
 $\lambda_{\max}$: 380 m μ , ϵ : 16300 au Leres.
 inflexion: 396 m μ , ϵ : 13800

La littérature indique (79):

$\lambda_{\max}$: 267 m μ , ϵ : 21800 éther de pétrole
 $\lambda_{\max}$: 380 m μ , ϵ : 16000 Eb: 40-60°

DIMETHYL-2,6 (TRIMETHYL-2',6',6' CYCLOHEXENE-2' YLIDENE)-8 OCTA-
TRIENE-2,4,6 AL-I. (ALDEHYDE "DEHYDRO RETRO C₁₉")



On opère selon la méthode de H.H.Inhoffen et G.Raspé (79)

Les 110 mg d'aldéhyde "déhydro rétro C₁₉ cis" sont dissous dans 2 cm³ d'hexane, on ajoute 1 mg d'iode et on laisse à la température ordinaire, à l'obscurité pendant 14 h. On agite avec une solution diluée de thiosulfate de sodium. La phase organique diluée dans 10 cm³ d'éther de pétrole (Eb 35-55°) est séchée sur du sulfate de sodium anhydre et ensuite est portée à reflux en présence de 0,1 cm³ de pyridine pendant 1h. Après refroidissement, la solution est agitée avec de l'acide chlorhydrique 1N, lavée jusqu'à neutralité avec de l'eau et séchée sur sulfate de sodium anhydre. L'huile obtenue après évaporation des solvants est dissoute dans l'éther de pétrole (Eb: 35-55°) et filtrée sur alumine Merck avec comme éluant un mélange éther-éther de pétrole (Eb: 35-55°) (3-20). On obtient 80 mg d'huile



jaune-rouge.

Spectre UV (éther de pétrole Eb: 35-55°)

$\lambda_{\max}$: 380 m μ , ϵ : 38300

$\lambda_{\max}$: 401 m μ , ϵ : 32500

Spectre UV de l'échantillon authentique fourni par H.H.Inhoffen
(éther de pétrole Eb: 35-55°)

$\lambda_{\max}$: 380 m μ , ϵ : 40800

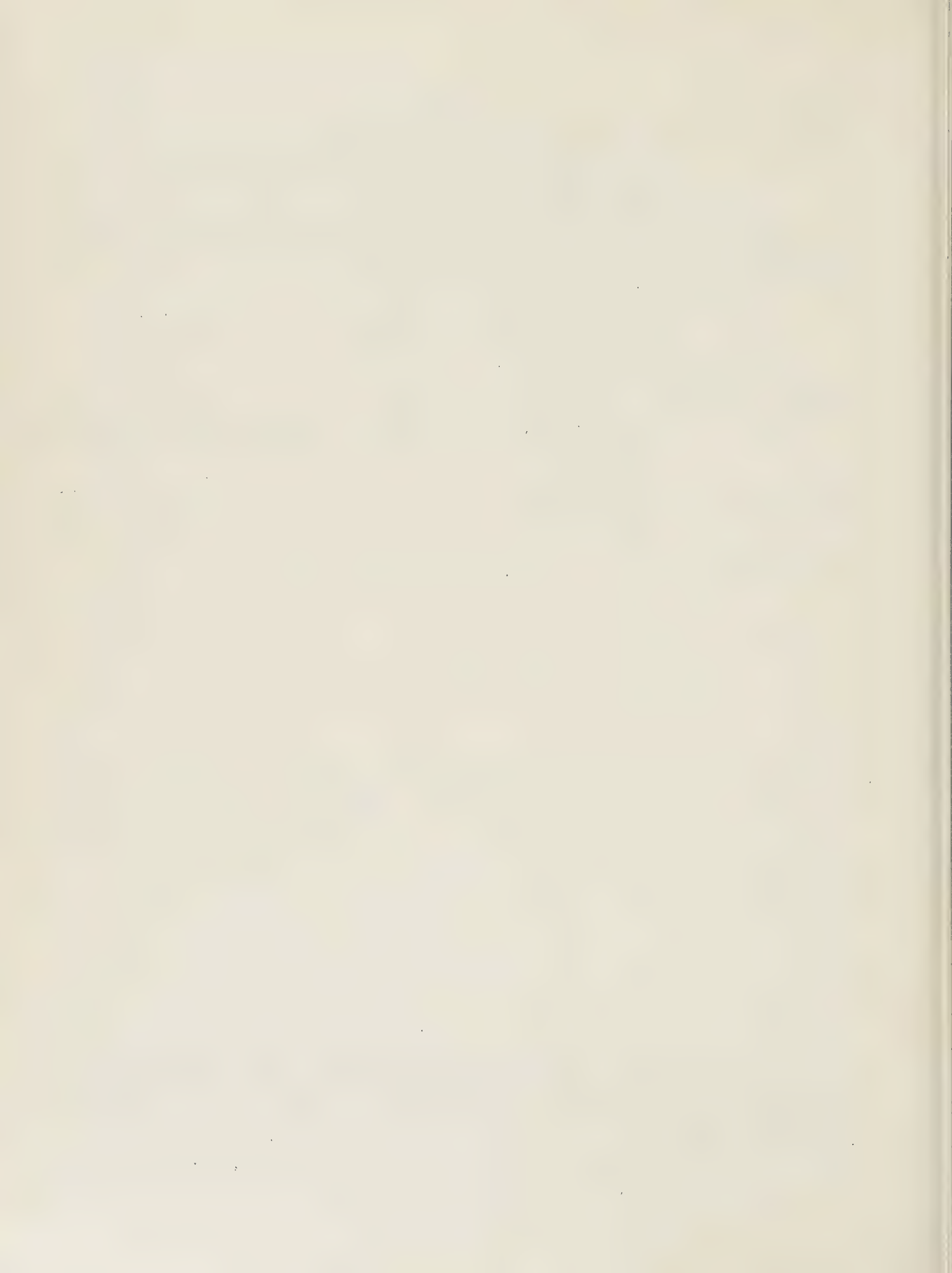
$\lambda_{\max}$: 401 m μ , ϵ : 34200

La littérature indique:

(79) $\lambda_{\max}$: 381 m μ , ϵ : 66100 éther de pétrole Eb:40-60°
 $\lambda_{\max}$: 402 m μ , ϵ : 54000

(71) $\lambda_{\max}$: 382 m μ
 $\lambda_{\max}$: 403 m μ .

Nous remercions Monsieur le Professeur H.H.Inhoffen qui a bien voulu nous fournir un échantillon authentique d'aldéhyde déhydro rétro C₁₉ .



Ce travail a été effectué au laboratoire de Monsieur le Professeur Marc Julia à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma profonde gratitude pour les précieux conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur Sylvestre Julia qui a toujours porté un vif intérêt à mon travail.

Je remercie également Monsieur le Professeur Normant et Monsieur le Professeur Rigaudy de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury.

Je tiens également à remercier tous les camarades du laboratoire pour l'aide amicale qu'ils m'ont apportée.

Les analyses ont été effectuées dans le service de Chimie Thérapeutique de l'Institut Pasteur (Madame le Professeur Trefouel), sous la direction de Monsieur Bagilet, au Service Central de Microanalyse du Centre National de la Recherche Scientifique. Je les remercie bien vivement.

Les spectres U.V. et I.R. ont été faits au laboratoire de Spectrographie de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (service de M^{lle} le Professeur Quintin), au laboratoire de Physique moléculaire de la Faculté de Pharmacie (Service de Monsieur le Professeur Guy) que je tiens également à remercier.

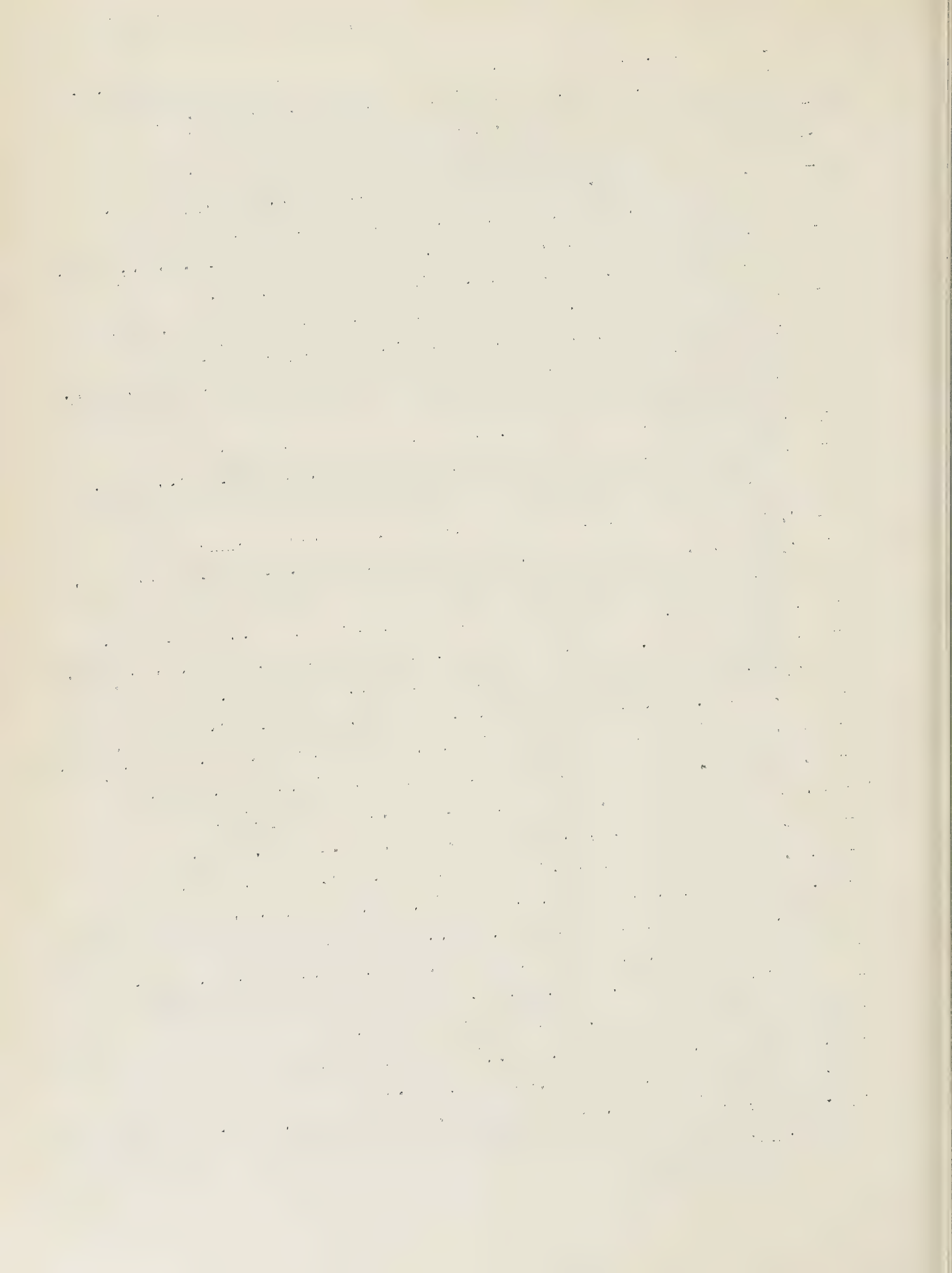
Enfin, ce travail a pu être mené à bien grâce à l'aide de la Société Rhône Poulenc. Je lui exprime ici et en particulier à son Directeur Scientifique, Monsieur le Professeur Paul ma profonde gratitude.

B I B L I O G R A P H I E

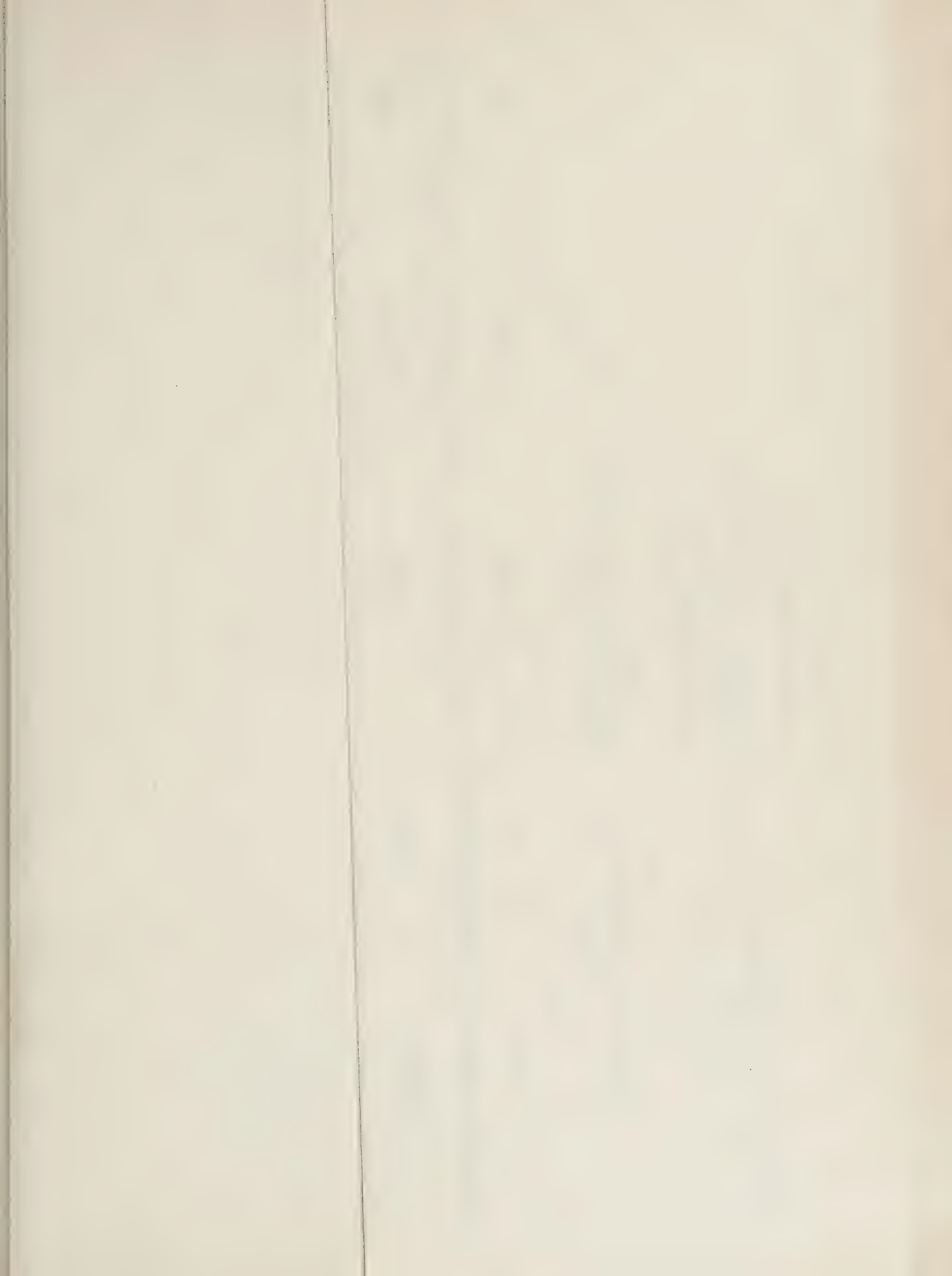
- 1- I.HEILBRON, E.R.H.JONES et M.JULIA, J.chem.Soc., 1949, 1430.
- 2- E.LEVAS et M.LEVAS, C.R.Acad.Sci., 1951, 232, 521.
- 3- M.LEVAS, Ann.Chim., 1952, 7, 697.
- 4- A.N.NESMEYANOV, R.KH.FREIDLINA et L.I.ZAKHARKIN, Dokl.Akad. Nauk.S.S.S.R., 1954, 99, 781; Chem.Abstr., 1955, 49, 15797.
- 5- A.N.NESMEYANOV, R.KH.FREIDLINA et L.I.ZAKHARKIN, Dokl.Akad. Nauk.S.S.S.R., 1954, 97, 91; Chem.Abstr., 1955, 49, 8793.
- 6- M.JULIA et J.BULLOT, Bull.Soc.chim., 1959, 1828.
- 7- M.JULIA et C.BINET DU JASSONNEIX, C.R.Acad.Sci., 1961, 253, 872.
- 8- M.JULIA et J.BULLOT, Bull.Soc.chim., 1960, 23.
- 9- L.I.ZAKHARKIN et L.P.SOROKINA, Izvest.Akad.Nauk.S.S.S.R.Otdel. khim.Nauk., 1960, 1583; Bull.Acad.Sci.U.R.S.S., Div.chem.Sci., 1960, 1473; Chem.Abstr., 1961, 55, 9276.
- 10- J.BULLOT, Thèse, Paris, 1959.
- 11- M.JULIA et J.M.SURZUR, Bull.Soc.chim., 1956, 1626.
- 12- M.JULIA et J.BULLOT, Bull.Soc.chim., 1960, 28.
- 13- L.I.ZAKHARKIN, Dokl.Akad.Nauk S.S.S.R., 1955, 105, 985; Chem. Abstr., 1956, 50, 11237.
- 14- M.JULIA et J.BULLOT, C.R.Acad.Sci., 1959, 249, 129.
- 15- E.M.MUELLER-CUNRADI et K.PIEROH, U.S.P.2165962(1939).
- 16- R.I.HOAGLIN et D.H.HIRSH, J.amer.chem.Soc., 1949, 71, 3468.
- 17- J.W.COPENHAVER, U.S.P.2586305 (1952); Chem.Abstr., 1953, 47, 2212.
- 18- J.W.COPENHAVER, U.S.P.2586306 (1956); Chem.Abstr., 1953, 47, 2212.
- 19- O.ISLER, H.GUTMAN, H.LINDLAR, M.MONTAVON, R.RUEGG, G.RYSER et P. ZELLER, Helv.chim.Acta., 1956, 39, 463.
- 20- O.ISLER, H.LINDLAR, M.MONTAVON, R.RUEGG et P.ZELLER, Helv.chim. Acta., 1956, 39, 249.
- 21- I.N.NAZAROV, S.M.MAKIN et B.K.KRUPTSOV, Dokl.Akad.Nauk.S.S.S.R. 1957, 117, 823; Proc.Acad.Sci.U.S.S.R.chem., 1957, 117, 1071; Chem.Abstr. 1958, 52, 8036.

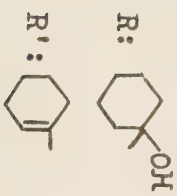
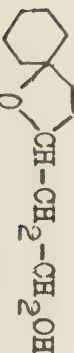
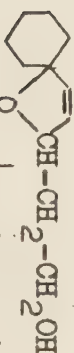
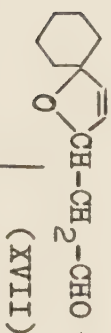
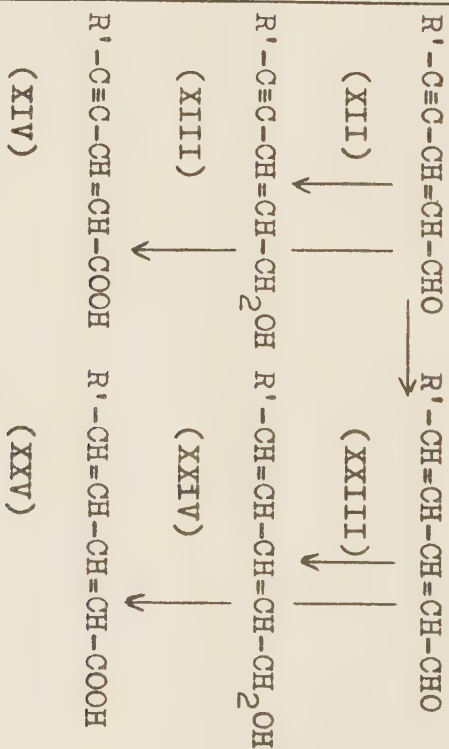
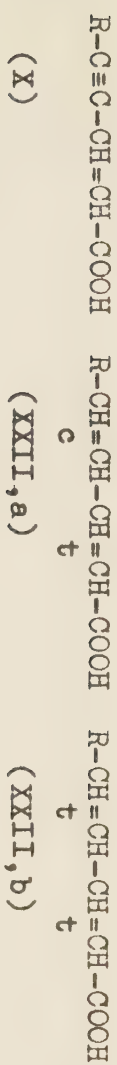
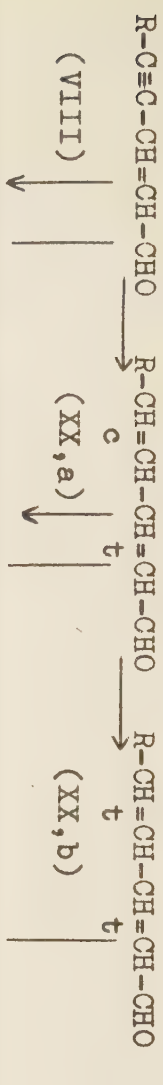
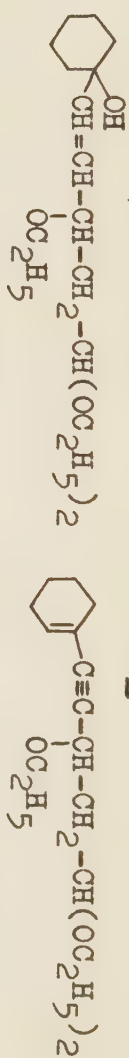
- 22- I.N.NAZAROV, S.M.MAKIN et B.K.KRUPTSOV, Zh.obshch.Khim., 1959, 29, 3683; Chem.Abstr., 1960, 54, I9462.
- 23- I.N.NAZAROV, I.I.NAZAROVA et I.V.TORGOV, Dokl.Akad.Nauk S.S.S.R., 1958, 122, 82; Proc.Acad.Sci.U.S.S.R., 1958, 122, 653; Chem.Abstr., 1959, 53, II23.
- 24- I.N.NAZAROV, S.M.MAKIN et B.K.KRUPTSOV, Zh.obshch.Khim., 1959, 29, 3692; Chem.Abstr., 1960, 54, I9534
- 25- B.M.MIKHAILOV et G.S.TER-SARKISYAN, Zh.obshch.Khim., 1959, 29, I642; J.gen.Chem.(U.R.S.S.), 1959, 29, I6I7; Chem.Abstr., 1960, 54, IO952.
- 26- B.M.MIKHAILOV et G.S.TER-SARISYAN, Zh.obshch.Khim., 1959, 29, 2560; J.gen.Chem.(U.R.S.S.), 1959, 29, 2524.
- 27- G.I.SAMOKHALOV, L.A.VAKULOVA, T.V.MEN, L.T.ZHIKHMEVA, V.I.KOL-TUNOVA et N.A.PREOBRAZHENSKI, Zh.obshch.Khim., 1959, 29, 2575; J.gen.Chem.(U.R.S.S.), 1959, 29, 2538.
- 28- SONG-YU TCHEN, Thèse de 3^{ème} cycle, Paris, 1960.
- 29- M.KENZIE et J.H.STOCKER, J.org.Chem., 1955, 20, I695.
- 30- M.DELEPINE et P.BONNET, C.R.Acad.Sci., 1909, 149, 39.
- 31- E.BLOUT et M.FIELDS, J.amer.chem.Soc., 1948, 70, I89.
- 32- A.E.GILLAM, E.STERN et E.R.H.JONES, "An introduction to electronic absorption in organic chemistry", Londres, 1955.
- 33- LUTHY, Z.phys.Chem., 1923, 107, 284.
- 34- E.A.BRAUDE et E.R.H.JONES, J.chem.Soc., 1945, 498.
- 35- M.JULIA, Ann.Chim., 1950, 5, 595.
- 36- R.W.KIERSTEAD, R.P.LINSTEAD et B.C.L.WEEDON, J.chem.Soc., 1953, I799.
- 37- L.F.HUTCH et S.D.ZIMMERMAN, J.amer.chem.Soc., 1957, 79, 3091.
- 38- B.M.MIKHAILOV et L.P.POVAROV, Zh.obshch.Khim., 1959, 29, 2079; J.gen.Chem.(U.R.S.S.), 1959, 29, 2048; Chem.Abstr., 1960, 54, IO85I.
- 39- L.A.YANOVSKAYA, S.S.YUFIT et V.F.KUCHEROV, Izvest.Akad.Nauk S.S.S.R.Otdel.khim.Nauk, 1960, I246; Chem.Abstr., 1960, 54, 24452.
- 40- G.SAUCY, R.MARBET, H.LINDLAR et O.ISLER, Helv.chim.Acta., 1959, 42, I945.
- 41- G.F.HENNION, W.A.SCHROEDER, R.P.LU et W.B.SCANLON, J.org.Chem., 1956, 21, II42.

- 42- M.MONTAVON, H.LINDLAR, R.MARBET, R.RUEGG, G.RYSER, G.SAUCY, P.
ZELLER et O.ISLER, *Helv.chim.Acta.*, 1957, 40, 1250.
- 43- Organic Syntheses, 1950, 30, 99.
- 44- P.KARRER et R.MORF, *Helv.chim.Acta.*, 1933, 16, 625.
- 45- S.A.GLICKMANN, U.S.P.2560219; *Chem.Abstr.*, 1952, 46, 1023.
- 46- M.LEVAS et E.LEVAS, *Bull.Soc.chim.*, 1959, 1800.
- 47- I.N.NAZAROV et ZH.A.KRASNAIA, *Dokl.Akad.Nauk S.S.S.R.*, 1958, 121, 1034; *Proc.Acad.Sci.U.S.S.R.*, 1958, 121, 637.
- 48- F.WINTERNITZ et C.BALMOSSIERE, *Bull.Soc.chim.*, 1958, 669.
- 49- F.BOHLMANN et H.G.VIEHE, *Chem.Ber.*, 1955, 88, 1347.
- 50- A.N.NESMEYANOV, R.KH.FREIDLINA et L.I.ZAKHARKIN, *Quart.Rev.*, 1956, 10, 330.
- 51- R.AHMAD et B.C.L.WEEDON, *J.chem.Soc.*, 1953, 3286.
- 52- I.HEILBRON, E.R.H.JONES et F.SONDHEIMER, *J.chem.Soc.*, 1947, 1586.
- 53- E.K.RAUNIO et H.A.SCHROEDER, *J.org.Chem.*, 1957, 22, 570.
- 54- R.AHMAD, F.SONDHEIMER, B.WEEDON et R.WOODS, *J.chem.Soc.*, 1952, 4089.
- 55- H.BADER, B.C.L.WEEDON et R.J.WOODS, *J.chem.Soc.*, 1951, 3099.
- 56- J.ATTENBURROW, A.F.B.CAMERON, J.H.CHAPMAN, R.M.EVANS, B.A.HEMS, A.B.A.JANSEN et T.WALKER, *J.chem.Soc.*, 1952, 1094.
- 57- E.B.BATES, E.R.H.JONES et M.C.WHITING, *J.chem.Soc.*, 1954, 1854.
- 58- J.C.HAMLET, H.B.HENBEST et E.R.H.JONES, *J.chem.Soc.*, 1951, 2652.
- 59- M.JULIA, S.JULIA et R.GUEGAN, *Bull.Soc.chim.*, 1960, 1072.
- 60- H.H.INHOFFEN et D.ERDMANN, *Ann.Chem.*, 1956, 598, 51.
- 61- J.B.TOOGOOD et B.C.L.WEEDON, *J.chem.Soc.*, 1949, 3123.
- 62- K.R.BHARUCHA et B.C.L.WEEDON, *J.chem.Soc.*, 1953, 1578.
- 63- C.D.ROBESON, J.D.CAWLEY, L.WEISLER, M.H.STERN, C.C.EDDINGER et A.J.CHECHAK, *J.amer.chem.Soc.*, 1955, 77, 4111.
- 64- H.SOBOTKA et J.D.CHANLEY, *J.amer.chem.Soc.*, 1948, 70, 3915.
- 65- Organic Syntheses, 1957, 37, 37.
- 66- Travaux non publiés. Cf. référence 57.
- 67- R.KUHN et K.WALLENFELS, *Ber.*, 1938, 71, 1889.
- 68- O.NAYLER et M.C.WHITING, *J.chem.Soc.*, 1954, 4006.
- 69- O.ISLER, M.MONTAVON, R.RUEGG et P.ZELLER, *Helv.chim.Acta.*, 1956, 39, 455.



- 70- F.HOFFMANN-LA ROCHE et Co.,B.P.791202; Chem.Abstr.,1959,
53,3101.
- 71- O.ISLER,M.MONTAVON,R.RUEGG et P.ZELLER,Helv.chim.Acta.,
1956,39,259.
- 72- R.I.HOAGLIN,D.G.KUBLER et A.E.MONTAGNA,J.amer.chem.Soc.,
1958,80,5460.
- 73- A.W.JOHNSON,"The chemistry of the acetylenic compounds",
1946,I,190.
- 74- A.BUTENANDT,E.HECKER et H.ZACHAU,Chem.Ber.,1955,88,1185.
- 75- J.ALLAN,E.JONES et M.WHITING,J.chem.Soc.,1955,1862.
- 76- H.NORMANT,C.R.Acad.Sci.,1954,239,1510,1811.
1955,240,314,440,631,1112,1435.
Bull.Soc.chim.,1957,728.
1959,1764.
- 77- A.KIRRMANN,Bull.Soc.chim.,1939,6,841.
- 78- I.N.NAZAROV,S.M.MAKIN,B.K.KRUPTSOV et V.A.MIRONOV,Zh.obshch.
Khim.,1959,29,111; J.gen.Chem.(U.R.S.S.),1959,29,116.
- 79- H.H.INHOFFEN et G.RASPE,Ann.Chem.,1955,594,165.
- 80- O.ISLER et P.ZELLER,U.S.P.2853512; Chem.Abstr.,1959,53,9102.
- 81- O.ISLER,W.GUEX,H.LINDLAR,M.MONTAVON,R.RUEGG,G.RYSER,G.SAUCY
et U.SCHWIETER,Chimia(Suisse),1958,12,89.
- 82- W.OROSHNIK,G.KARMAS et A.D.MEBANE,J.amer.chem.Soc.,1952,
74,295.
- 83- H.LINDLAR,Helv.chim.Acta.,1952,35,446.
- 84- C.BINET DU JASSONNEIX,Travaux non publiés.





DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

**"LES COMPLEXES DES MÉTAUX DE TRANSITION
AVEC LES COMPOSÉS ÉTHYLÉNIQUES"**

Vu et approuvé

Paris, le 30 Mai 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DÉMONSTRÉES PAR LE THÉORÈME

DES COMPLEXES DES NOMBRES DE TRANSFORMATION
AVEC LES COMPLEXES CIRCULAIRES

DE LA

UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR M. J. L. L.

DOCTEUR EN SCIENCES

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE LA VILLE DE PARIS

1904

